

“Salzhydratschmelzen als Lösemedien für Cellulose und Cellulosederivate”

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Chemikerin Heike Leipner

geboren am 09. 01. 1972 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Voigt, Freiberg
Prof. Dr. Stefan Spange, Chemnitz
Prof. Dr. Thomas Heinze, Wuppertal

Tag der Verleihung: 25. 03. 2002

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich erkenne die gültige Promotionsordnung der TU Bergakademie Freiberg an.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Voigt für die Förderung der Arbeit, anregende Diskussionen besonders zum Thema der Salzhydratschmelzen und die gewährte große forschersische Freiheit.

Herrn Steffen Fischer danke ich für die interessante Themenstellung, unzählige, konstruktive Diskussionen über Cellulose, die Unterstützung während der gesamten Zeit am Institut für Anorganische Chemie und natürlich auch für die Durchführung zahlreicher WAXS-Messungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. S. Spange für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit, die aufschlußreichen Diskussionen in Sachen Polaritätsbestimmung an Cellulose und in Lösungsmitteln und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms.

Prof. Dr. T. Heinze danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachtertätigkeit für diese Arbeit, die hilfreichen Diskussion zu Cellulosederivaten, die Bereitstellung der Cellulosederivatproben und für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms.

Der AG Voigt möchte ich für die Unterstützung der Arbeit danken, besonders aber Regina und Karla für die Durchführung verschiedener Analysen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. K. Köhnke und Frau M. Seifert für die WAXS-Messungen der nicht immer einfach zu handhabenden Celluloseproben, Frau J. Lange für die zahlreichen BET-Messungen, Sabine für die Durchführung von FTIR-Untersuchungen, Armin für die schönen und unkompliziert schnell angefertigten REM-Aufnahmen, sowie Isabel für die Geduld bei den UV/VIS-Messungen in den Schmelzen.

Kristin danke ich für die Polaritätsmessungen an den Celluloseproben, freundschaftliche Problemdiskussionen und die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms.

Ich danke Erica für das Interesse und den Mut, NMR in Salzhydratschmelzen zu messen, natürlich auch für die zahlreichen Festkörpermessungen, die aufschlußreichen Diskussionen zum Thema NMR und ihr Engagement in Sachen Cellulose und Cellulosederivate in Schmelzen.

Herrn Prof. Dr. K. Fischer vom Institut für Pflanzen- und Holzchemie Tharandt danke ich für die unterstützenden Diskussionen und den Zuspruch besonders am Anfang der Arbeiten. Frau I. Schmidt vom gleichen Institut danke ich für die aufwendigen Bestimmungen zur Molmassenverteilung.

Für die finanzielle Unterstützung sei an dieser Stelle dem Land Sachsen für Förderung durch ein Landesstipendium und der DFG für die Finanzierung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate“ gedankt.

Mein besonderer Dank gilt allen Freunden, die mich beim Gelingen der Arbeit tatkräftig unterstützt haben, besonders natürlich Thomas und Uwe für das Korrekturlesen.

Meinen Eltern möchte ich ganz herzlich danken, ohne deren Unterstützung die Durchführung der Abendstunden raubenden Arbeiten nicht möglich gewesen wäre. Und meinem Sohn Emanuel danke ich für die Geduld, die er mit der doch zeitweise genervten Mutti hatte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Salzhydratschmelzen	4
2.1.	Definition und Eigenschaften	4
2.1.1.	Modellvorstellungen	4
2.1.2.	Eigenschaften und Anwendung	6
2.2.	Ausgewählte Systeme	9
2.2.1.	Chloride	9
2.2.1.1.	Das System $\text{ZnCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$	9
2.2.1.2.	Das System $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$	12
2.2.2.	Nitrate	12
2.2.2.1.	Das System $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	12
2.2.2.2.	Nitratgemische	14
2.2.3.	Thiocyanate	15
2.3.	Die Polarität von Elektrolytlösungen und -schmelzen	17
2.3.1.	Grundlagen und Definitionen	17
2.3.2.	Solvatochrome Farbstoffe zur Bestimmung von Polaritätsparametern	20
2.3.3.	Solvatochromie in Salzschnmelzen	23
3.	Cellulose	27
3.1.	Struktur und Eigenschaften von Cellulose	27
3.1.1.	Allgemeine Betrachtungen	27
3.1.2.	Die molekulare Struktur von Cellulose	28
3.1.3.	Die übermolekulare Struktur der Cellulose	30
3.1.3.1.	Die Kristallstruktur von Cellulose	31
3.1.3.2.	Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und Cellulosemodifikationen	33
3.1.3.3.	Kristallinität und Faseraufbau- Morphologie der Cellulose	35
3.2.	Celluloselösungsmittel und Lösungszustand	37
3.2.1.	Allgemeines	37
3.2.1.1.	Das Quellen und Lösen von Cellulose	37
3.2.1.2.	Methoden der Aktivierung	38
3.2.2.	Die Einteilung der Celluloselösungsmittel	39
3.2.2.1.	Derivatisierende Lösungsmittel	40
3.2.2.2.	Nichtderivatisierende Lösungsmittel	40
3.2.2.3.	Salz-Wasser-Systeme	42
3.2.3.	Lösungszustand und Lösemechanismen	45
3.2.3.1.	Löslichkeit – Lösbarkeit	45
3.2.3.2.	Lösungszustand	45
3.2.3.3.	Lösemechanismen	47
4.	Löslichkeitsuntersuchungen von Cellulose in Niedertemperatursalzschnmelzen	50
4.1.	Wasserfreie Schnmelzen	50
4.2.	Salzhydratschnmelzen	51
4.2.1.	Thiocyanate	53

4.2.2.	Perchlorate	56
4.2.2.1.	Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$	56
4.2.2.2.	$\text{LiClO}_4/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen	58
4.2.2.3.	$\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen	59
4.2.2.4.	Die Systeme $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$	60
4.2.3.	Chloride	60
4.2.3.1.	Das System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	60
4.2.3.2.	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
4.2.3.3.	Das System $\text{LiCl-H}_2\text{O}$	63
4.2.3.4.	Das System $\text{LiCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	64
4.2.4.	Nitrate	65
4.2.5.	Celluloseabbau in der Salzhydratschmelze	66
4.3.	Zusammenfassung und Diskussion der Löslichkeitsuntersuchungen	67
4.3.1.	Bestimmende Faktoren für das Lösevermögen der Schmelzen	68
5.	Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Schmelze	73
5.1.	Charakterisierung der Salzhydratschmelzen	73
5.1.1.	Bestimmung von Polaritätsdaten in Salzhydratschmelzen	73
5.1.2.	^7Li -NMR-Untersuchungen in Salzhydratschmelzen	80
5.2.	Cellulosehaltige Salzhydratschmelzen	81
5.2.1.	^7Li -NMR-Untersuchungen	81
5.2.2.	^{13}C -NMR-Untersuchungen	86
6.	Strukturveränderung der Cellulosen durch Lösen in Salzhydratschmelzen	90
6.1.	Charakterisierung der Ausgangscellulosen	90
6.2.	Charakterisierung der regenerierten Cellulosen	92
6.2.1.	WAXS	92
6.2.2.	^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie	96
6.2.3.	Oberflächenuntersuchungen	98
6.2.4.	Molmassenverteilung	99
6.2.5.	Solvatochromieuntersuchungen	102
6.2.6.	Rasterelektronenmikroskopie	104
7.	Cellulosederivate in Salzhydratschmelzen	107
7.1.	Löslichkeitsuntersuchungen	107
7.1.1.	Untersuchungen an Carboxymethylcellulosen	108
7.1.2.	Löslichkeitsuntersuchungen an weiteren Cellulosederivaten	111
7.2.	Detritylierung in Salzhydratschmelzen	114
8.	Zusammenfassung	119
9.	Experimentelles	125
9.1.	Chemikalien	125
9.2.	Methodisches	126
9.3.	Präparationsvorschriften und Arbeitsanleitungen	128
9.3.1.	$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	128
9.3.2.	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	129

9.3.3.	LiClO ₄ •3D ₂ O	129
9.3.4.	Cellulosetrinitrat	129
9.3.5.	Löslichkeitsexperimente	130
9.3.6.	Celluloseabbau	130
9.3.6.1.	Säurehydrolytischer Abbau	130
9.3.6.2.	Abbau in der Salzhydratschmelze	131
9.3.7.	Detritylierung von TRC	131
9.3.8.	Deacetylierung	132
Anhang		133

Abkürzungen

ABF	Aminobenzodifuranon
AGU	D-Anhydroglucopyranoseeinheit (D-Anhydro-Glucopyranose Unit)
AN	Akzeptorzahl (Acceptor Number)
BET-Methode	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
Cadoxen	Cd^{2+} /Ethyldiamin/ H_2O
Cell~	Cellulose
CMC	Carboxymethylcellulose
CP/MAS	Kreuzpolarisation und Rotation um den magischen Winkel (Cross-Polarization Magic Angle Spinning)
CTA	Cellulosetriacetat
(Cu)	Acetylacetonato-N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin-kupfer(II)tetraphenylborat
Cuen	Cu^{2+} /Ethyldiamin/ H_2O
Cuoxam	Cu^{2+} / NH_3 / H_2O
DCE	Dichlorethan
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (Degree of Polymerization)
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad (Degree of Substitution)
EDA	Elektronendonor-akzeptor~
EPD/EPA	Elektronenpaardonor/-akzeptor
(Fe)	Dicyano-bis(1,10)-phenanthrolin-eisen(II)
FeTNa/EWNN	Fe^{3+} /Na-tartrat/NaOH/ H_2O
HOESY	Heteronukleare NOE Spektroskopie
LM	Lösungsmittel
Ma-%	Masseprozent
MK	Michlers Keton
MMV	Molmassenverteilung
MS	Molarer Substitutionsgrad (Degree of Molar Substitution)
NMMNO	N-Methylmorpholin-N-oxid
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (Nuclear Overhauser Effect)

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small-Angle X-ray Scattering)
SEC	Größenausschlußchromatographie (Size Exclusion Chromatography)
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE/TFA	Trifluoressigsäure
T_g	Glasübergangstemperatur
TMS	Tetramethylsilan
Trityl~	Triphenylmethyl~
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (Wide-Angle X-ray Scattering)

1. Einleitung und Problemstellung

Cellulose, der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellmembranen, ist eines der ältesten, vom Menschen genutzten natürlichen Polymere. Sie ist Bestandteil von Holz und kann von Pflanzen wie Baumwolle in Form von Haaren und vom Bakterium *Acetobacter xylinum* als fadenförmige Geißeln gebildet werden. Im Tierreich ist das Polymer ebenfalls zu finden, nämlich im Mantel der Tunicaten als „Tunicin“.

Der Begriff „Cellulose“ stand früher nicht für eine genau definierte und einheitliche Substanz. 1847 bezeichnete der Botaniker Anselme Payen den Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände als Cellulose. Oftmals wurden technisch hergestellte Zellstoffe als Cellulose bezeichnet, obwohl sie außer Cellulose noch weitere Polysaccharide enthalten.¹ Hölzer als Hauptlieferant von Cellulose enthalten ca. je ein Drittel Lignin, Cellulose und Hemicellulosen und geringe Mengen von Eisen-, Calcium- und Manganverbindungen sowie SiO₂. Die Isolierung der Cellulose aus dem natürlichen Composit Holz erfolgt durch das sogenannte „pulping“. Auch das Rohmaterial der Baumwolle-Linters besteht nur zu 80 bis 90 % aus Cellulose.

Die Nutzung von Cellulose durch den Menschen erfolgte schon frühzeitig. Im alten Ägypten z. B. wurde aus Baumwolle Kleidung und aus Pflanzenfasern Papyrus als Vorläufer des heutigen Papiers produziert. 1884 gelang die Herstellung von Kunstseide, welche es ermöglichte, den aus Holz gewonnenen Zellstoff zu Fasern zu verarbeiten. Somit wurde Cellulose zu einem wichtigen Textilrohstoff. Industriell werden zur Textilproduktion Fasern aus Baumwolle, Basten, Blättern und Holz verwendet, wobei die Papierindustrie auch Fasern aus Gräsern nutzt. Seit einigen Jahren gewinnt auch Bakteriencellulose, die wegen ihrer besonderen Eigenschaften in der Medizin als Wundabdeckung und zunehmend auch in der Kosmetik zum Einsatz kommt, an Bedeutung.

Cellulose als vielseitig nutzbares Polymer ist ein nachwachsender, biologisch abbaubarer und biokompatibler Rohstoff, der durch Derivatisierung in eine Vielzahl von Produkten unterschiedlichster Eigenschaften überführt werden kann. Man kann Cellulose zu den natürlichen Hauptressourcen der Zukunft zählen, da diese verfügbar sein wird, wenn andere Rohstoffe nicht mehr in ausreichendem Maße vorhanden sein werden.

Für die Celluloseforschung ergibt sich daraus eine große Herausforderung, die sich heute in drei Hauptthemen untergliedern läßt. Zum einen stehen nach wie vor analytische Probleme

¹ Mark, H., „Physik und Chemie der Zellulose“, Berlin 1932

an, zum anderen gilt es, neue Produkte und Anwendungen zu erforschen und drittens spielen Probleme der industriellen Produktion, wie die Optimierung der Massenprodukte, die Verbesserung des Umweltschutzes sowie die Nutzung der Biotechnologie eine wichtige Rolle. Sowohl viele analytische Methoden als auch Prozesse in der Celluloseverarbeitenden Industrie setzen das Lösen des Polymers voraus. Momentan werden zur Faserherstellung großtechnisch nur zwei Celluloselösungsmittel eingesetzt. Beim Viskoseprozeß kommt NaOH/CS₂ zum Einsatz, im sogenannten N-Oxid-Verfahren wird N-Methylmorpholin-N-oxid Monohydrat (NMMNO) als Lösungsmittel verwendet.

Einige der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel sind bedenklich für die Umwelt, außerdem sind für diese die Lösungsmechanismen nur durch wenige Modelle beschrieben, die im Detail jedoch experimentell nicht bestätigt werden konnten.

Um Löseprozesse beschreiben zu können, muß vorerst das jeweilige Lösungsmittel mit seinen spezifischen Eigenschaften charakterisiert werden. Am Institut für Anorganische Chemie wurden seit vielen Jahren hauptsächlich thermodynamische Untersuchungen zu Salzhydratschmelzen durchgeführt. Hydratschmelzen zeichnen sich durch Eigenschaften wie relativ geringe Dampfdrücke und Viskositäten, große Geschwindigkeiten beim Stofftransport sowie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit aus. Wie in den letzten Jahren durchgeführte Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Prof. Voigt sowohl zu wasserfreien Schmelzen als auch zu Hydratschmelzen zeigten, unterscheiden sich die Schmelzen in ihren Löseeigenschaften bezüglich synthetischer Polymere deutlich von üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmitteln.

Cellulose gilt in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln als unlöslich. Unter bestimmten Bedingungen ist es jedoch möglich, Cellulose in organischen Lösungsmitteln unter Salzzusatz zu lösen. Ein derartiges, gut beschriebenes und für synthetische Zwecke genutztes System stellt N,N-Dimethylacetamid (DMAc)/LiCl dar. Weiterhin ist die quellende, teils lösende Wirkung von Salz-Wasser-Systemen auf Cellulose bekannt. Untersuchungen zur Celluloselösefähigkeit von Salzhydratschmelzen liegen neben den Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Voigt² nur von Lukanoff et al.³ vor.

Daraus ergab sich die Problemstellung dieser Arbeit, Salzhydratschmelzen auf deren Lösewirkung für Cellulose und ausgewählte Cellulosederivate systematisch zu untersuchen, die Eigenschaften der Lösungen zu studieren und ihre Verwendung als Reaktionsmedium zur Modifizierung des Makromoleküls zu beurteilen.

² Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., Vilsmeier, E., Spange, S., *Molten Salt Forum* **1998**, 5-6, 477

³ Lukanoff, B., Schleicher, H., Philipp, B., *Cellul. Chem. Technol.* **1983**, 17, 593

Ziel der Arbeiten war es einerseits, durch diese Untersuchungen Schmelzen zu finden, die Cellulose lösen und eine Erklärung für ihre Lösefähigkeit zu geben. Andererseits war es wichtig, einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Schmelzen, dem Lösungszustand und den resultierenden Veränderungen auf den verschiedenen strukturellen Ebenen (molekular, supramolekular, morphologisch) der regenerierten Cellulosen zu beschreiben und, wenn möglich, die Eigenschaften der regenerierten Produkte gezielt zu beeinflussen.

2. Salzhydratschmelzen

2.1. Definition und Eigenschaften

Zunächst soll der Begriff der „Salzhydratschmelze“ definiert werden, da dieser in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird. Weitere Ausdrücke sind beispielsweise „hydratisierte Schmelze“ oder auch „wäßrige Schmelze“, wobei der Begriff „hydratisierte Schmelze“ unabhängig von der Existenz kristalliner Salzhydrate dieser Zusammensetzung gebraucht wird.

Nachfolgend soll jedoch der Begriff „Salzhydratschmelze“ verwendet werden. Dieser schließt nicht nur geschmolzene flüssige Phasen fester Salzhydrate ein, sondern auch Schmelzen mit Wassergehalten ähnlich der Koordinationszahl des am stärksten hydratisierten Ions, meist des Kations. Der Konzentrationsbereich der Salzhydratschmelzen ordnet sich zwischen den wasserfreien Salzschnmelzen und den konzentrierten wäßrigen Salzlösungen ein.

2.1.1. Modellvorstellungen

Salzschnmelzen sind Ionenflüssigkeiten, die beim Schmelzvorgang vorwiegend in Ionen oder Ionenassoziate dissoziieren. Andere Verhältnisse, wie z. B. dimere Strukturen, findet man in geschmolzenen Halogeniden mit einem hohen Anteil kovalenten Bindungscharakters, wie z. B. AlCl_3 , SbBr_3 und HgI_2 und geschmolzenen Salzen mit polymeren Anionengerüsten, wie Boraten, Silikaten und Phosphaten.

Angell beschreibt die Schmelzen von Hydraten, wie z. B. von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bezüglich ihrer Eigenschaften und Struktur analog zu Salzschnmelzen mit großen Kationen. Demnach ist das Wasser ausschließlich am Kation gebunden, es erfolgt keine Einbeziehung der Konkurrenz des Anions als Koordinationspartner für das Kation. Somit treten in den Schmelzen die Ionen $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ (mit $n \sim \text{KZ}$) und X^- als wesentliche Spezies auf.^{4,5}

Braunstein teilte die Konzentrationskala für Salz-Wasser-Systeme nach steigender Salzkonzentration geordnet in folgende Bereiche ein:

- reines Wasser
- Debye-Hückel-Bereich

⁴ Angell, C. A., *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 1224

⁵ Angell, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5192

- erweiterter Debye-Hückel-Bereich
- Hydratschmelzen
- unvollständige Hydratation
- reines geschmolzenes Salz.

Der Bereich der Hydratschmelzen umfaßt Systeme mit einem molaren Wasser/Salz-Verhältnis zwischen 4 und 6.⁶

Weiterführend definiert Emons den Bereich der Hydratschmelzen als Übergangsbereich bezüglich der direkten Wechselwirkung zwischen Kation, Anion und Wasser.⁷ Die Hydratschmelzen sind danach durch das Vorherrschen von Ion-Wasser-Kontakten, das Verschwinden der Wasser-Wasser-Kontakte und beginnende Ausbildung der Kation-Anion-Kontakte gekennzeichnet. Typisch ist eine Ion-Wasser-Wechselwirkung bei gleichzeitig dichter Packung von Kation und Anion. Im Idealfall wären alle Kationen durch die primäre Hydrathülle gegen die Anionen abgeschirmt, die Hydratationszahl n , die Koordinationszahl Z der Kationen und das molare Wasser-Salz-Verhältnis R_H wären gleich groß. Dadurch ergibt sich ein R_H für Salzhydratschmelzen zwischen 4 und 9. Schließt man die Möglichkeit der gleichzeitigen Koordination von einem Wassermolekül mit zwei Kationen ein, kann R_H auch kleiner sein. Diese Sichtweise ist umfassender, da sie einmal unabhängig von der Existenz fester Salzhydrate ist, aber eine strukturelle Korrelation zwischen den Koordinationsverhältnissen fester Hydrate und den Verhältnissen im geschmolzenen Zustand zuläßt. Die Abb. 2.1-1 verdeutlicht die Strukturen und Wechselwirkungen entlang der Konzentrationskala der Salz-Wasser-Systeme.

Zusammenfassend werden für Salz-Wasser-Systeme zwei Übergangsbereiche entlang der Konzentrationskala diskutiert. Während im ersten Bereich eine Veränderung der Transporteigenschaften zu verzeichnen ist, ist der zweite charakterisiert durch die Veränderung der thermodynamischen Größen. Dieser ist durch R_H -Werte nahe der Koordinationszahl der entsprechenden Kationen gekennzeichnet.

Am Beispiel des Systems $MgCl_2-H_2O$ beschrieb Voigt den ersten Übergang bei R_H -Werten zwischen 12 und 15.⁸ Eine Korrelation des Überganges I (verdünnte Lösung – konzentrierte Lösung) mit der Ionenladung wurde herausgestellt, so daß bei geringerer Ladung das molare Wasser-Salz-Verhältnis R_H des Übergangs sinkt. Für 1:1-Elektrolyte liegt dieser zwischen 8 und 10. Der Übergang II (Lösung – Salzhydratschmelze) ist im Beispielsystem bei $R_H \approx K \approx 6$

⁶ Braunstein, J., *Inorg. Chimica Acta* **1968**, 2, 19

⁷ Emons, H.-H., *Wissenschaftl. Z. TH Leuna-Merseburg* **1985**, 27, 664

⁸ Voigt, W., Habilitationsschrift TU Bergakademie Freiberg **1986**

zu finden. Werden die Kationen größer, steigen die Koordinationszahlen und dadurch auch die R_H -Werte. Für Ca^{2+} -Ionen liegt R_H ca. bei 9.

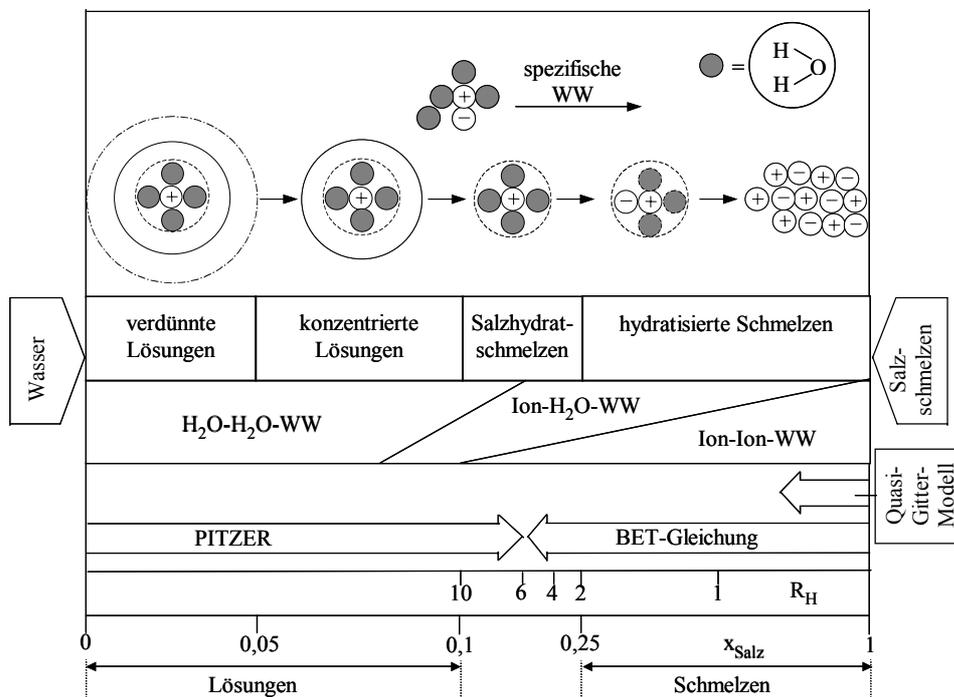


Abb. 2.1-1: Koordinations- und Wechselwirkungstypen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration⁹

2.1.2. Eigenschaften und Anwendung

Unmittelbar über dem Schmelzpunkt haben Salzschmelzen eine dem Festkörper ähnliche Nahordnung. Der Ionenabstand in der ersten Koordinationssphäre nimmt gegenüber denen im Kristallgitter sogar bis zu 9 % ab. Trotz dieser Kontraktion ist eine z. T. beträchtliche Zunahme des Molvolumens zu verzeichnen, da sich Kationen- und Anionenleerstellen ausbilden. Diese strukturellen Besonderheiten bedingen auch die Löseeigenschaften der Schmelzen in bezug auf Gase und Feststoffe.¹⁰

Aufgrund der hohen Ionenkonzentration haben Schmelzen stark polarisierende Wirkung. Daraus ergeben sich zusätzlich außergewöhnliche Löslichkeitseigenschaften. Es ist beispielsweise möglich, in herkömmlichen Lösungsmitteln unlösliche Nitride oder Carbide in wasserfreien LiCl-Schmelzen in für Reaktionen ausreichendem Maße zu lösen. Außerdem

⁹ Emons, H.-H., Fanghänel, T., Voigt, W., *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR*, Akademie-Verlag Berlin **1986**, S. 15

¹⁰ Kolditz, L., „Anorganische Chemie“, Teil 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 2. Auflage, Berlin **1983**, S. 192ff.

sind Oxide in Salzschnmelzen löslich, was bei der Reinigung von Metallen vor dem Verzinken ausgenutzt wird. Einen Überblick über die Eigenschaften, welche die wasserfreien Salzschnmelzen von anderen Lösungsmitteln abheben, gibt Sundermeyer.¹¹ Er beschreibt die Löslichkeit von Gasen, Salzen und Metallen in Salzschnmelzen sowie mögliche Reaktionen, die speziell in geschmolzenen Salzen durchgeführt werden können.

Auch die wasserhaltigen Salzschnmelzen, die Salzhydratschnmelzen weisen Eigenschaften auf, welche sie von beispielsweise organischen Lösungsmitteln unterscheiden. Salzhydratschnmelzen zeichnen sich, wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, durch niedrige Wasserdampfdrücke sowie geringe Viskositäten aus und weisen im allgemeinen große Geschwindigkeiten beim Stofftransport auf. Sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit sind hoch. Charakteristisch für Salzhydratschnmelzen sind außerdem extrem hohe Aciditäten.

Die Schmelzpunkte von Salzhydraten liegen meist in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 200 °C, wobei es auch Vertreter der Salzhydratschnmelzen gibt, die erst bei Temperaturen unter 0 °C kristallisieren. Typisch sind die hohen Schmelzenthalpien, welche die Salzhydratschnmelzen als Materialien für Latentwärmespeicher interessant machen. Beispiele hierfür sind $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.¹²

Mit ihren besonderen Eigenschaften sind Salzhydratschnmelzen bzw. niedrig schmelzende eutektische Gemische wasserfreier Salze aufgrund günstig liegender Schmelztemperaturen für Löseexperimente mit Polymeren prinzipiell geeignet. Voraussetzung ist die thermische Stabilität der Makromoleküle entsprechend der Schmelztemperaturen der Salze. Zu den ausreichend temperaturbelastbaren Polymeren zählt Cellulose, für die nur eine eingeschränkte Anzahl an Lösungsmitteln zur Verfügung steht.

Eine Auswahl an Salzen, welche für Löslichkeitsuntersuchungen geeignet erscheinen, und deren Schmelzpunkte sind in Tab. 2.1-1 zusammengestellt.

¹¹ Sundermeyer, W., *Angew. Chem.* **1965**, 77, 241

¹² Naumann, R., Emons, H.-H., *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR*, Akademie-Verlag Berlin **1986**, S. 31

Tab. 2.1-1: Schmelztemperaturen ausgewählter Salzhydrate bzw. eutektischer Salzgemische

Salzkomponenten (Zusammensetzung)	Schmelztemperatur bzw. eutektische Temperatur/ °C
LiNO ₃ -KNO ₃ (44-56 Mol-%)	125 ¹³
LiNO ₃ -Mg(NO ₃) ₂ -KNO ₃ (58-14-28 Ma%)	110 ¹³
NaOH-KOH (39-61 Mol-%)	187 ¹⁰
NaOH-KOH (40-60 Mol-%)	185 ¹³
ZnCl ₂ -NaCl-KCl (60-20-20 Mol-%)	203 ¹⁰
NaSCN-KSCN (30-70 Mol-%)	123,5 ¹⁴ ; 133 ¹⁵
NaSCN-KSCN (26,3-73,7 Mol-%)	129 ¹⁶
AlCl ₃ -NaCl (64-36 Ma%)	138 ¹³
MgCl ₂ •6H ₂ O	117,2 ¹⁷
LiClO ₄ •3H ₂ O	95 ¹⁸
LiI•3H ₂ O	72-75 ¹⁹
LiNO ₃ •3H ₂ O	30,12 ²⁰ 29,9 ²¹
Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	36,1 ²²
FeCl ₃ •6H ₂ O	37 ²³

Zu den Systemen LiCl-H₂O²⁴ und ZnCl₂-H₂O²⁵ liegen Phasendiagramme vor.

¹³ Landolt-Börnstein „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik“, 6. Auflage, II. Band „Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen“, 3. Teil „Schmelzgleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen“, Springer-Verlag 1956

¹⁴ Wrecesnewsky, J. B., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1912**, 74, 95

¹⁵ Jindal, H. R., Harrington, G. W., *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1688

¹⁶ Kerridge, D. H., „The Chemistry of Molten Thiocyanates“, *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 3, Chapter 5, Plenum Press, New York 1975 (eds. Braunstein, J., Mamantov, G., Smith, G. P.), S. 249ff.

¹⁷ Treadwell, W. D., Zürrer, Th., *Helv. Chim. Acta* **1932**, 15, 1271

¹⁸ Potylizyn, *J. Russ. Ges. (chem.)* **1888**, 20, 61

¹⁹ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Li-Band, System-Nr. 20, Verlag Chemie GmbH Berlin 1927, S. 191

²⁰ Bogorodski, *J. Russ. Ges. (chem.)* **1905**, 37, 744

²¹ Ravič, M. I., *Izvestija Inst. fiz.-chim. Anal.* **1935**, 7, 235

²² Ewing, W. W., Mc Govern, J. H., Mathews, G. E., *J. Am. Soc.* 1933, 55, 4827

²³ Bakhuis Roozeboom, H. W., *Z. phys. Chem.* **1892**, 10, 479

²⁴ Kirginzev, A. N., Truschnikova, L. N., Lavrenmera, W. G., „Die Löslichkeit anorganischer Stoffe in Wasser“, *Spravotschnik*, Verlag Chemie Leningrad 1972, S. 20 f.

²⁵ Kirginzev, A. N., Truschnikova, L. N., Lavrenmera, W. G., „Die Löslichkeit anorganischer Stoffe in Wasser“, *Spravotschnik*, Verlag Chemie Leningrad 1972, S. 27 f.

2.2. Ausgewählte Systeme

Im folgenden sollen Salz-Wasser-Systeme und deren Eigenschaften beschrieben werden, die für Löslichkeitsexperimente mit Cellulose herangezogen wurden. Bei deren Auswahl fand insbesondere die Koordination im Konzentrationsbereich der Salzhydratschmelzen Beachtung.

2.2.1. Chloride

2.2.1.1. Das System $\text{ZnCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$

Das System wurde sowohl physikalisch-chemisch als auch spektroskopisch untersucht. Beispielsweise wurden in Abhängigkeit des $\text{ZnCl}_2\text{-LiCl}$ -Verhältnisses und des Wassergehaltes Mischungs- bzw. Verdünnungsenthalpien, kinematische Viskositäten und Dichten bestimmt.^{8,26,27,28} Weiterhin erfolgten raman-spektroskopische Untersuchungen.^{29,30} Angaben zu den Glasübergangstemperaturen, der elektrischen Leitfähigkeit, den Molvolumina und ^1H -NMR-Verschiebungen sind ebenfalls verfügbar.³¹ Zum Nachweis der durch andere Methoden erwarteten Spezies im System wurden von Grütte et al. ^{67}Zn -NMR und ^7Li -NMR-Messungen durchgeführt, die jedoch bei den beschriebenen R_{H} -Werten keine neuen Erkenntnisse brachten.³²

Liegen wie in diesem Fall gleichartige Anionen vor, werden die strukturellen Änderungen durch die Eigenschaften der Kationen bestimmt. Bedingt durch die Konkurrenz von Wassermolekülen und Anionen sind Hydratations- bzw. Dehydratationsprozesse und Komplexbildungsreaktionen zu erwarten.

Betrachtet man die Mischungsenthalpien des Systems in Abhängigkeit von der Zinkchloridkonzentration bei gleichbleibendem R_{H} -Wert, so treten bei $R_{\text{H}} \leq 4$ exotherme Mischungseffekte auf, die bei einem Molenbruch des Zinkchlorides von $x \approx 0,3$ ein Extremum durchlaufen. Dies wird der vollständigen Bildung des Tetrachlorozinkatkomplexes zugeordnet. Bei $R_{\text{H}} = 6$ sind die Mischungsenthalpien über den gesamten Konzentrationsbereich positiv, wobei auch hier ein Maximum bei einem Molenbruch des

²⁶ Emons, H.-H., Voigt, W., Wolf, G., *J. Sol. Chem.* **1983**, 12

²⁷ Emons, H.-H., Voigt, W., Wolf, G., Grütte, D., *J. Sol. Chem.* **1986.**, 15

²⁸ Grütte, D., *Dissertation, Bergakademie Freiberg* **1988**

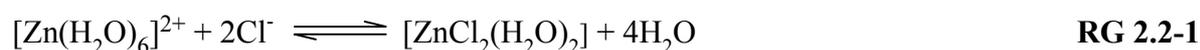
²⁹ Donner, A., *Diplomarbeit Bergakademie Freiberg* **1985**

³⁰ Marley, N. A., Gaffney, J. S., *Applied Spectroscopy* **1990**, 44, 469

³¹ Easteal, A. J., Sare, E. J., Moynihan, C. T., Angell, C. A., *J. Sol. Chem.* **1974**, 3, 807

³² Grütte, D., Thomas, B., Scheller, D., *Z. Chem.* **1990**, 30, 181

Zinkchlorides von $x \approx 0,42$ erkennbar ist. Bei R_H -Werten von $4 \leq R_H \leq 6$ wurden in Abhängigkeit von der Salzzusammensetzung exotherme als auch endotherme Mischungsenthalpien beobachtet. Der endotherme Schritt während der Substitutionsreaktion hydratisierter Zn^{2+} -Ionen mit Chloridionen wird als Übergang der oktaedrischen zur tetraedrischen Koordination diskutiert (RG 2.2-1).²⁷



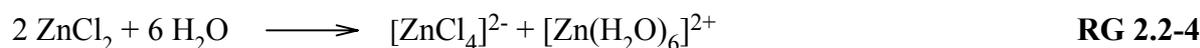
Der Austausch von Wasser gegen Chloridionen in der Koordinationssphäre der Zinkionen erfolgt stufenweise. Wahrscheinlich ist ein Folgeschritt nach RG 2.2-2.



Der exotherme Effekt bei $R_H < 6$ wird durch die Hydratation von Li^+ -Ionen analog RG 2.2-3 erklärt.



Für reine Zinkchlorid-Hydratschmelzen wurde aus den bestimmten Mischungsenthalpien geschlußfolgert, daß ca. 50 % der Zinkionen oktaedrisch koordiniert sind und somit als Hexaquokomplex vorliegen.²⁷ Diese Auffassung wird durch ramanspektroskopische Ergebnisse und der beobachteten Tendenz konzentrierter Zinkchloridlösungen bei Temperaturabsenkung, nach RG 2.2-4 koordinativ zu disproportionieren, unterstützt.³³



Generell wurde festgestellt, daß bei einem zunehmenden Anteil von LiCl im genannten System selbst bei höheren Wassergehalten wie $R_H = 6$ der Tetrachlorozinkatkomplex gebildet wird.²⁷

Um weitere Aussagen zu den Ion-Wasser-Wechselwirkungen abzuleiten, wurden Wasseraktivitäten mittels der isopiestic Methode ermittelt.²⁸ Es wurden Maxima der Wasseraktivität bei LiCl-ZnCl₂-Verhältnissen beobachtet, bei denen die Mischungsenthalpien am stärksten exotherm waren.

³³ Kanno, H., Hiraishi, J, *J. Raman Spect.* **1980**, 9, 85

Durch elektrochemische Untersuchungen von Ferri et al. zur Komplexbildung von ZnCl_2 in wäßriger NaClO_4 -Lösung wurden die Bildungskonstanten der Spezies ZnL_n^{2-n} bestimmt. Es ergaben sich für $n = 1$ und $n = 3$ niedrigere Komplexbildungskonstanten als für $n = 2$ und $n = 4$. Im Falle des Hexaquokomplexes ist Zink oktaedrisch und im $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Komplex tetraedrisch koordiniert.³⁴

Aus Raman-Daten ist bekannt, daß Schmelzmischungen der Art $[(1-x)\text{LiCl}+x\text{ZnCl}_2]+\text{RH}_2\text{O}$ die Zink-Spezies $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ enthalten. Erst ab einem Molenbruch von $\text{ZnCl}_2+\text{RH}_2\text{O}$ von $x > 0,6$ konnte der Hexaquokomplex beobachtet werden. Bei geringeren Zinkchloridkonzentrationen war nur der Tetrachlorozinkatkomplex nachweisbar.²⁹

Für das reine $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System widersprechen sich die Autoren sowohl in der Existenz der auftretenden Spezies als auch in der Bandenlage. Marley et al. vergleichen Literaturwerte mit eigenen Messungen von 1 M Zinkchloridlösungen unter Variation der Chloridkonzentration bei Raumtemperatur und 400 °C. Durch Bandenzerlegung erhielten sie die Daten der vier verschiedenen Chlorokomplexe und des Hexaquokomplexes, welche in Tab. 2.2-1 dargestellt sind.³⁰

Tab. 2.2-1: Raman-Banden der Spezies im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach Marley et al.³⁰

Spezies	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{ZnCl}]^+$	ZnCl_2	$[\text{ZnCl}_3]^-$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$
Bandenposition ν_1 / cm^{-1}	390	328	298	286	275

Easteal et al.³¹ untersuchten das System $\text{LiCl}+\text{RH}_2\text{O}\text{-ZnCl}_2+\text{RH}_2\text{O}$ und schlossen aus den zusammensetzungsabhängig bestimmten T_g -Werten, daß die meisten chloridreichen Lösungen des Systems $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ als dominierende Spezies enthalten, da die Glasübergangstemperaturen bei dieser stöchiometrischen Zusammensetzung die größte Abweichung von der Linearität zwischen T_g und Molverhältnis beider Salze zeigten. Bei gleicher Stöchiometrie und R_H -Werten von 2,5 bzw. 4 wurde ein Maximum der Leitfähigkeit registriert, welches ab $R_H = 6$ nicht mehr ausgeprägt ist. Daraus ist zu schließen, daß die prinzipiell ablaufende Komplexbildungsreaktion bei geringen R_H -Werten zum Tetrachlorozinkatkomplex führt und die Wahrscheinlichkeit der Bildung der Mono-, Di- und Trichlorokomplexe mit zunehmendem Wassergehalt steigt.

³⁴ Ferri, D., Salvatore, F., *Ann. Chim. (Rome)* **1988**, 78

2.2.1.2. Das System FeCl₃-H₂O

Für dieses System liegen ebenfalls teils konträre Angaben zu den auftretenden Spezies vor. Aus Röntgenstrukturdaten ist bekannt, daß FeCl₃•6H₂O-Kristalle die Struktureinheit Fe(H₂O)₄Cl₂⁺ enthalten.³⁵ Die Hydratschmelze gleicher Zusammensetzung hat eine kompliziertere Struktur. Die dominierende Spezies ist das tetraedrische Ion [FeCl₄]⁻, wobei auch geringe Konzentrationen von Fe(H₂O)₄Cl₂⁺ beschrieben wurden.^{36,37} Später wurde die Bildung polynuklearer Spezies wie Fe₂Cl₆ postuliert.³⁸ Murata und Irish führten intensive Ramanuntersuchungen zu diesem System durch.³⁹ Es wurden die Ramanspektren von festem FeCl₃•6H₂O nahe dem Schmelzpunkt von 37 °C und der zugehörigen Hydratschmelze in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Nach Bandenzerlegung wurden die Spektren hinsichtlich der auftretenden Spezies ausgewertet. Die Spektren des Festkörpers unterschieden sich deutlich von denen der Schmelze. Die intensivsten Banden konnten auch hier dem Tetrachlorokomplex zugeordnet werden. Für das Auftreten einer weiteren Bande wurde die oktaedrische Spezies Fe(H₂O)₄Cl₂⁺ verantwortlich gemacht. Diese Ergebnisse wurden durch Leitfähigkeitsmessungen untermauert, welche das Vorhandensein einer von anderen Autoren vermuteten polynuklearen, ungeladenen Spezies wenig wahrscheinlich machten.

2.2.2. Nitrate

2.2.2.1. Das System Zn(NO₃)₂-H₂O

Allgemein kann man auch in diesem System von der Koexistenz von oktaedrischen Komplexen der Zusammensetzung [Zn(H₂O)_{6-n}L_n]²⁺ und tetraedrischen mit der Summenformel [Zn(H₂O)_{4-n}L_n]²⁺ ausgehen. (Die zweifach positive Ladung des Zinkkomplexes bezieht sich auf ungeladene Liganden L.) Sze und Irish untersuchten Zinknitratlösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 25 °C und bei 75 °C mittels Raman- und IR-Spektroskopie.⁴⁰ Tab. 2.2-2 faßt die beschriebenen Raman-Banden der Hydratschmelzen Zn(NO₃)₂+nH₂O mit n ≤ 6 und deren Zuordnung zusammen.

³⁵ Lind, M. D., *J. chem. Phys.* **1967**, *47*, 990; **1967**, *46*, 2010

³⁶ Sharma, S. K., *J. chem. Phys.* **1974**, *60*, 1368

³⁷ Magini, M., Radnai, T., *J. chem. Phys.* **1979**, *71*, 4255

³⁸ Magini, M., *J. chem. Phys.* **1982**, *76*, 1111

³⁹ Murata, K., Irish, D. E., *Spectrochimica Acta* **1988**, *44*, 739

⁴⁰ Sze, Y.-K., Irish, D. E., *J. Sol. Chem.* **1978**, *7*, 395

Tab. 2.2-2: Raman-Banden der Hydratschmelzen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 6$)⁴⁰

Bereich / cm^{-1}	Bandenlage / cm^{-1}	Zuordnung
200-400	285 394-400	Zn^{2+} - ONO_2^- (kovalent) Zn-OH_2 (stretching)
650-800	718-719 749-752 759-764	freies Nitrat Mononitrato- Dinitrato-
950-1150	1033-1036 1049-1050	Mononitrato-/ Dinitrato, freies Nitrat
1150-1600	1308-1315 1335-1341 1428-1466 1482-1506	Mononitrato-/ Dinitrato $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{NO}_3^-$ („outer-sphere“) -“- Mononitrato-/ Dinitrato

In den von diesen Autoren untersuchten Zinknitratlösungen mit Konzentrationen unter 3,5 M traten die Ionen $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und NO_3^- auf. Weiterhin konnte eine geringe Konzentration an $[\text{Zn}(\text{ONO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ festgestellt werden. Bei einer Konzentrationserhöhung über 3,5 M wurden spektrale Veränderungen detektiert, die auf die Präsenz von „outer-sphere“-Ionenpaaren der Art $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{NO}_3^-$ zurückzuführen sind.

Bei Konzentrationen an Zinknitrat, die den o. g. Hydratschmelzen entsprechen ($6 \geq n \geq 2$), wurden sowohl die Ionenpaare als auch Ionentriplets, d. h. Mononitrato- und Dinitratozink-Komplexe nachgewiesen. Bei $n < 4$ erfolgt ein Koordinationswechsel des Zinks von oktaedrisch zu tetraedrisch, was wiederum zu einer Zunahme des kovalenten Charakters der Zn^{2+} - ONO_2^- -Bindung, letztendlich zum Auftreten der Bande bei 285 cm^{-1} führt. Aufgrund der ansteigenden Viskositäten dieser Schmelzen wurde eine Verbrückung der Spezies durch Wasser vermutet.

Irish und Jarv⁴¹ untersuchten höher konzentrierte Zinknitratlösungen (5,2 M) im Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Dabei beobachteten sie bei steigender Temperatur eine Intensitätsabnahme der $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Bande (386 cm^{-1}) bei deren gleichzeitiger Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Sie interpretierten dies als den Austausch von Wasser der ersten Koordinationssphäre des Zinkkations gegen Nitrationen. Gestützt wurde diese Aussage durch detektierte Veränderungen des Spektrums der Anionen (Nitrat in Kontakt mit Wasser und gebunden am Kation) sowie durch Berechnungen der Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle am Zinkion für die verschiedenen Temperaturen. Der von Sze und Irish beschriebene Koordinationswechsel des Zinks von oktaedrisch zu tetraedrisch wurde bei

⁴¹ Irish, D. E., Jarv, T., *Appl. Spectroscopy* **1983**, 37, 50

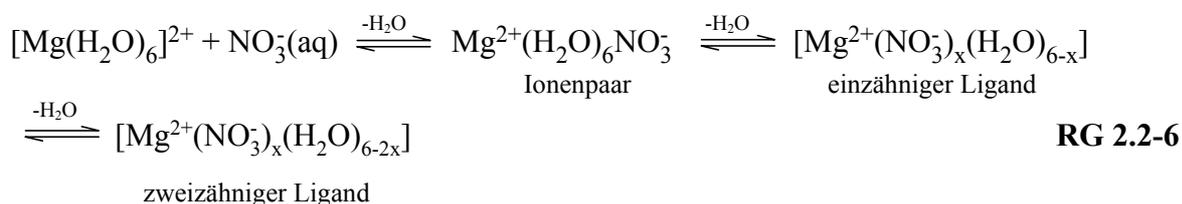
Temperaturen über 200 °C durch Beobachtung einer zusätzlich auftretenden Bande bei 285 cm⁻¹ bestätigt.

2.2.2.2. Nitratgemische

In den Systemen Ca(NO₃)₂•4H₂O mit und ohne Zusatz von KNO₃ und Mg(NO₃)₂-H₂O wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.^{42,43} In der erstgenannten Hydratschmelze konnten analog dem Zinknitratsystem Kation-Nitrat-Wechselwirkungen festgestellt werden, die bei Erhöhung der Konzentration von KNO₃ verstärkt auftraten. Dies ist erklärbar durch den bei Erhöhung der Nitratkonzentration verstärkt auftretenden Austausch der Wassermoleküle durch Nitrationen am Calciumion. Diese Austauschreaktion ist analog RG 2.2-5 vorstellbar.



In Magnesiumnitratlösungen des Konzentrationsbereiches $42 > R_H > 11$ wurden nur Hexaquamagnesium- und Nitrationen gefunden. Eine Tendenz zur Bildung von Nitratokomplexen wurde ausgeschlossen.⁴³ Bei Erniedrigung des Wassergehaltes hin zum Bereich der Salzhydratschmelzen wurden wiederum Nitrationen in der Koordinationssphäre des Magnesiumions gefunden. Im Unterschied zu den oben aufgeführten Systemen wurden für Magnesiumnitratschmelzen ($R \leq 6$) nicht nur einzähnig, sondern auch zweizähnig verknüpfte Nitratliganden diskutiert. Die ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen sind in RG 2.2-6 formuliert.



James et al.⁴⁴ beschrieben im Unterschied zu den o. g. Autoren die Bildung von Kontaktionenpaaren in Magnesiumnitratlösungen schon bei Konzentrationen > 2 M.

⁴² Balasubrahmanyam, K., Janz, G. J., *J. Sol. Chem.* **1972**, 1

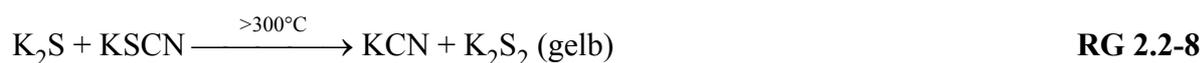
⁴³ Chang, T. G., Irish, D. E., *J. Phys. Chem.* **1973**, 77

⁴⁴ James, D. W., Carrick, M. T., Frost, R. L., *J. Raman Spectroscopy* **1982**, 13, 115

2.2.3. Thiocyanate

Für präparative Zwecke sind die Thiocyanate (Rhodanide) den in vielen Eigenschaften vergleichbaren Halogeniden vorzuziehen, da sich aufgrund ihrer niedrigen Schmelzpunkte die experimentellen Bedingungen deutlich verbessern bzw. vereinfachen. So liegt der Schmelzpunkt von NaSCN bei 323 °C¹⁴, der von NaCl bei 801 °C. KSCN schmilzt bei 177 °C⁴⁵, KCl ist im Vergleich erst bei 776 °C schmelzbar. Der Schmelzpunkt der eutektischen Mischung der beiden Rhodanide liegt bei ca. 130 °C. (vgl. Tab. 2.1-1)

Zur thermischen Stabilität wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Eine Übersicht der Ergebnisse gab Kerridge.¹⁶ Es wurde beobachtet, daß sich Thiocyanat-Schmelzen beim Erhitzen über 300 °C gelb, grün bzw. blau verfärben. Die dabei ablaufenden Reaktionen wurden nach RG 2.2-7 bis RG 2.2-10 wie folgt postuliert.



Aufgrund niedriger Schmelzpunkte und der Eigenschaft des Thiocyanations, als ambidenter Ligand zu wirken, sind viele Reaktionen von und mit organischen und anorganischen Verbindungen möglich. Bei harten Metallionen ist SCN⁻ N-gebunden, bei weichen S-gebunden. Die vorliegenden Bindungsverhältnisse werden weiterhin durch weitere Liganden und auftretende sterische Effekte beeinflußt. Die Geometrie der beiden verschiedenen Bindungsvarianten des Thiocyanations an die entsprechenden Metalle unterscheiden sich ebenfalls. Während bei der Bindung über Schwefel π -Orbitale beteiligt sind und dadurch eine gewinkelte Anordnung vorliegt, sind bei einer M-N-Bindung nur σ -Orbitale beteiligt, was zu einer linearen Geometrie führt. Beide Formen sind in Abb. 2.2-1 schematisch dargestellt.

⁴⁵ Rhodes, E., Ubbelohde, A. R., *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 1705



Abb. 2.2-1: Bindungsgeometrie Metall-Thiocyanat

Eine Änderung der Bindungsverhältnisse in Thiocyanat-Schmelzen wurde vermutet, da bei Oberflächenspannungsmessungen an KSCN ein ungewöhnlich hoher Temperaturkoeffizient festgestellt wurde.⁴⁶ Die postulierte Struktur zeigt Abb. 2.2-2.

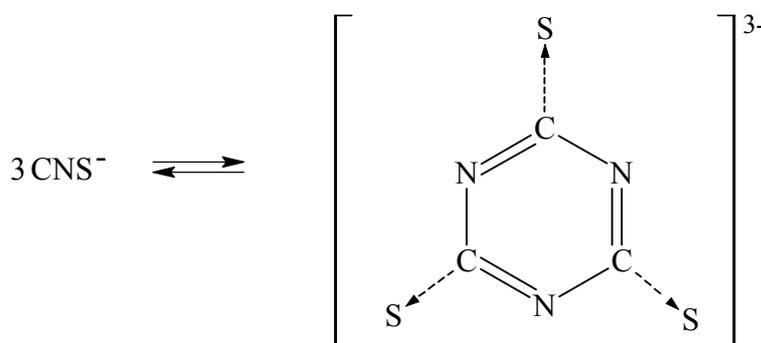


Abb. 2.2-2: Strukturvorschlag der Thiocyanationen in KSCN-Schmelzen nach Frame et al.⁴⁶

Dem entgegen stehen spektroskopische Untersuchungen. Die Ramanspektren von Alkali-metallthiocyanaten im festen und von LiSCN, NaSCN und KSCN auch im geschmolzenen Zustand wurden von Baddiel diskutiert.⁴⁷ Da sich die Salze RbSCN und CsSCN schon beim Schmelzen zersetzen, konnten hier nur Spektren konzentrierter Lösungen neben denen der Feststoffe ausgewertet werden. Für NaSCN und KSCN wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Bandenpositionen der Schmelzen und der Lösungen festgestellt, hingegen wurde bei LiSCN eine geringe Bandenverschiebung beobachtet. Verglichen mit den Spektren der Festkörper konnte Übereinstimmung festgestellt werden, was zur Annahme einer linearen dreiatomigen Spezies in den Schmelzen führte. Demnach sind die Schmelzen der drei genannten Thiocyanate stark ionisch und vollständig dissoziiert. Die folgenden Resonanzstrukturen des Thiocyanations können zu den strukturellen Eigenschaften beitragen.

⁴⁶ Frame, J. P., Rhodes, E., Ubbelohde, A. R., *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 2039

⁴⁷ Baddiel, C. B., Janz, G. J., *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 2089

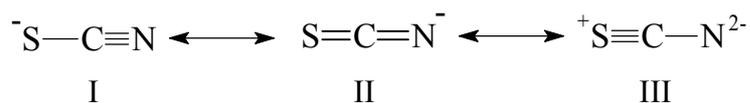


Abb. 2.2-3: Resonanzstrukturen des Thiocyanations

Durch Vergleich der C-N-Streckschwingungen und –Bindungslängen in den Schmelzen mit den zugehörigen Daten für HCN wurde herausgestellt, daß die mesomere Grenzform I (Abb. 2.2-3) den größten Beitrag zur Strukturbeschreibung liefert.

2.3. Die Polarität von Elektrolytlösungen und -schmelzen

2.3.1. Grundlagen und Definitionen

Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit und die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen haben können. Außerdem hängt die Lage der UV/VIS-, IR-, NMR- und ESR-Absorptionsmaxima gelöster Verbindungen oftmals stark vom Lösungsmittel ab. Mittels einfacher elektrostatischer Modelle wurde versucht, die Polarität von Lösungsmitteln durch physikalische Kennzahlen, wie z. B. die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r , das permanente Dipolmoment μ und den Brechungsindex n , zu beschreiben. Die meisten Solventien können neben unspezifischen Wechselwirkungen (Ion/Dipol-, Dipol/Dipol-, Dipol/induzierter Dipol- und Dispersionskräfte) auch spezifische, im molekularen Bereich stattfindende Wechselwirkungen (H-Brücken-Bindungen, EPD/EPA-Wechselwirkungen) mit den gelösten Stoffen eingehen. Eine quantitative Korrelation beispielsweise der UV/VIS-Absorptionsmaxima mit den oben genannten makroskopischen physikalischen Kennzahlen ist nicht oder nur mit mäßiger Qualität möglich.⁴⁸

1965 wurde folgende pragmatische Definition zur Erklärung der Lösungsmittelpolarität von Reichardt vorgeschlagen, die 1994 durch die IUPAC als Empfehlung zu verwendender physikalisch-organisch chemischer Begriffe aufgenommen wurde.⁴⁹ Danach versteht man unter Polarität eines Lösungsmittels das umfassende Solvationsvermögen für die gelösten Teilchen, welches von der Summe aller möglichen, spezifischen und nichtspezifischen, zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und Molekülen des Gelösten

⁴⁸ Reichardt, C., *Nachr. Chem. Techn. Labor* **1997**, 45, 759

⁴⁹ Reichardt, C., *Angew. Chem.* **1965**, 77, 30 (*Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **1965**, 4, 29)

und des Lösungsmittels abhängt, zu denen das Lösungsmittel fähig ist- wobei zweckmäßigerweise solche Wechselwirkungen ausgeschlossen werden, die zu definierten chemischen Veränderungen des Gelösten führen.

Die Untersuchung der Absorption elektromagnetischer Strahlung gibt Aufschluß über das globale Solvatationsvermögen für Ionen oder Moleküle im Grund- und Anregungszustand.

Analog dem Vorgehen von Hammett, quantitative Beziehung für Substituenteneffekte an aromatischen Bindungssystemen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtslage in Form der Linearen-Freien-Energie-Beziehung (LFE) aufzustellen, wurden Mehrparameter-Gleichungen zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität entwickelt.

Reichardt empfahl den Einsatz „solvatochromer“ Farbstoffe als Indikator zur empirischen Bestimmung der Lösungsmittelpolarität aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der UV/VIS-Messungen. Unter Solvatochromie versteht man die Veränderung der Lage, Intensität und Form der UV/VIS-Absorptionsbanden durch Solvation von Ionen bzw. Molekülen eines Farbstoffes bei Lösungsmittelwechsel. Ursache dafür ist das Auftreten unterschiedlich polarer Grund- und Anregungszustände eines Moleküls, die sich signifikant in ihrem Dipolmoment unterscheiden.

Kosower stellte 1958 die erste UV/VIS-spektroskopisch ermittelte Polaritätsskala auf.⁵⁰ Später hat sich aber der von Dimroth et al. eingeführte und von Reichardt et al. weiterentwickelte $E_T(30)$ -Wert durchgesetzt und vielfach bewährt.^{51,52} Ergänzungen der $E_T(30)$ -Skala wurden und werden durch verschiedene Arbeitsgruppen ständig vorgenommen. Der $E_T(30)$ -Wert entspricht den molaren Anregungsenergien des Standard-Betainfarbstoffs (Abb. 2.3-1, R = H), welcher nach Gl. 2.3-1 berechnet werden kann.

$$\begin{aligned} E_T(30) [\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}] &= h\cdot c\cdot\tilde{\nu}_{\max}\cdot N_A && \text{Gl. 2.3-1} \\ &= (2,8591\cdot 10^{-3})\cdot \tilde{\nu}_{\max} [\text{cm}^{-1}] \\ &= 28591/\lambda_{\max} [\text{nm}] \end{aligned}$$

Hierbei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und N_A die Loschmidt-Zahl.

⁵⁰ Kosower, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253

⁵¹ Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., Bohlmann, F., *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1

⁵² Reichardt, C., Schäfer, G., *Liebigs Ann.* **1995**, 1579

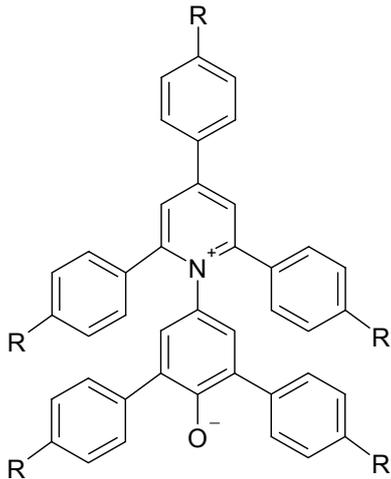


Abb. 2.3-1: Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoff mit $R=H$ für polare und $R=C(CH_3)_3$ für unpolare Lösungsmittel

Um einen dimensionslosen Parameter zu erhalten, führte man den normierten E_T^N -Wert ein, der mittels Gl. 2.3-2 berechnet wird und auf die Vermeidung der nicht SI-Einheit $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ abzielt. Die E_T^N -Skala ist normiert für Wasser mit $E_T^N = 1$ (stark polar) und Tetramethylsilan (TMS) mit $E_T^N = 0$ (wenig polar).

$$E_T = \frac{E_T(\text{LM}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{LM}) - 30,7}{32,4} \quad \text{Gl. 2.3-2}$$

Eine Möglichkeit, die spezifischen Wechselwirkungen von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen zu charakterisieren, bieten die Donorzahl DN und die Akzeptorzahl AN nach Gutmann.⁵³

Kamlet und Taft führten eine Multiparameter-Gleichung (Gl. 2.3-3) ein, welche für jeden Wechselwirkungsmechanismus einen separaten Solvensparameter definiert.

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\cdot\delta) + a\alpha + b\beta + m\sqrt{(\delta_H)^2} \quad \text{Gl. 2.3-3}$$

Dabei ist π^* die Dipolarität bzw. die Polarisierbarkeit, also ein Maß für die Fähigkeit des Lösungsmittels, eine Ladung oder ein Dipol aufgrund von dielektrischen Wechselwirkungen

⁵³ Gutmann, V. „The Donor- Acceptor Approach to Molecular Interactions“, Plenum Press, New York 1978

zu stabilisieren. Die Acidität α stellt die Fähigkeit des Lösungsmittels dar, als Wasserstoffbrückendonator oder als Elektronenpaarakzeptor, die Basizität β hingegen, als Wasserstoffbrückenakzeptor oder als Elektronenpaardonator zu wirken. Die Koeffizienten a , b und s sind vom Lösungsmittel unabhängig. Das molare Volumen ist mit m_V bezeichnet; δ ist ein Polarisierbarkeits-Korrekturfaktor für halogenhaltige Lösungsmittel und δ_H ist der Hildebrandsche Löslichkeitsparameter.

Bei Lichtanregung ist der Term $m_V \cdot \delta_H^2$ konstant, da keine Volumenänderung auftritt. Somit vereinfacht sich die Gleichung wie folgt:

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d \cdot \delta) + a\alpha + b\beta \quad \text{Gl. 2.3-4}$$

Von Marcus wurde gefunden, daß signifikante Korrelationen zwischen $E_T(30)$, AN und DN sowie α , β und π^* bestehen, die an dieser Stelle nicht diskutiert werden sollen.⁵⁴ Diese Korrelationen bieten aber die Möglichkeit, die Skalenwerte formal ineinander umzurechnen (Gl. 2.3-5-Gl. 2.3-9).

$$E_T(30) = 15,2\alpha + 11,5\pi^* + 31,2 \quad \text{Gl. 2.3-5}$$

$$E_T(30) = 14,5\alpha + 13,0\pi^* + 2,1\beta + 30,2 \quad \text{Gl. 2.3-6}$$

$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{Fe}) \cdot 10^{-3} = 15,17 + 0,073\text{AN} \quad \text{Gl. 2.3-7}$$

2.3.2. Solvatochrome Farbstoffe zur Bestimmung von Polaritätsparametern

Zur Bestimmung von unabhängigen Polaritätsparametern können unterschiedliche solvatochrome Farbstoffe als Sondenmoleküle genutzt werden. Wegen seines großen Solvatochromieumfanges und der guten Löslichkeit in den meisten polaren Solventien erwies sich der Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoff (Abb. 2.3-1) als besonders geeigneter Indikatorfarbstoff zur Bestimmung empirischer Polaritätsdaten. Die langwelligste intramolekulare CT-UV/VIS-Absorptionsbande des Standard-Betain-Farbstoffs liegt im sichtbaren Bereich des

⁵⁴ Marcus, Y., *J. Sol. Chem.* **1991**, *20*, 929

elektromagnetischen Spektrums, weshalb oftmals die rein visuelle Betrachtung der verschiedenfarbigen Lösungen des Farbstoffs in den entsprechenden Lösungsmitteln zur Abschätzung der Lösungsmittelpolarität dient. Die Berechnung der $E_T(30)$ -Werte erfolgt nach Gl. 2.3-1.⁴⁸ Zur Bestimmung der Polaritätsparameter in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Kohlenwasserstoffen, in denen sich dieser Farbstoff nicht löst, verwendet man den penta-*t*-butylsubstituierten Betain-Farbstoff (Abb. 2.3-1, $R = C(CH_3)_3$). Zwischen den Daten von Lösungsmitteln, in denen beide Farbstoffe löslich sind, besteht eine lineare Korrelation.⁵⁵ Entstehen, bedingt durch Komplexbildungs- oder Protonierungsreaktionen am Farbstoff, keine farbigen Lösungen durch Zugabe eines der beiden Farbstoffe, müssen andere Sondenmoleküle herangezogen werden.

Die Farbstoffe $Fe(phen)_2(CN)_2$ und Michlers Keton (Abb. 2.3-2) erwiesen sich nicht nur als Indikatoren für homogene Lösungen, sondern auch für heterogene Medien wie Polymeroberflächen oder Kieselgele tauglich. 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton) zeigt eine ausgeprägte positive Solvatochromie, d. h. die langwelligste UV/VIS-Absorptionsbande, hervorgehend aus der Überlagerung des $n-\pi^*$ - und des $\pi-\pi^*$ -Überganges, wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom (zu größeren Wellenlängen) verschoben.

Dieser Farbstoff hat mit $\Delta\lambda = 5090 \text{ cm}^{-1}$ von *n*-Hexan bis zu 3-Methoxyphenol einen sehr großen Solvatochromieumfang. Aufgrund seiner Struktur kann Michlers Keton durch verschiedene Lösungsmittel protoniert werden. In CF_3SO_3H /Dichlormethan erfolgt eine Monoprotonierung am Carbonylsauerstoff des Moleküls. Protonensäuren können sowohl den Stickstoff der Dimethylaminogruppen (hypsochrome Verschiebung von ν_{max}) als auch den Carbonylsauerstoff protonieren. Letzteres kann zu einem sehr stark bathochromen Effekt auf ν_{max} führen.

⁵⁵ Reichardt, C., Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721

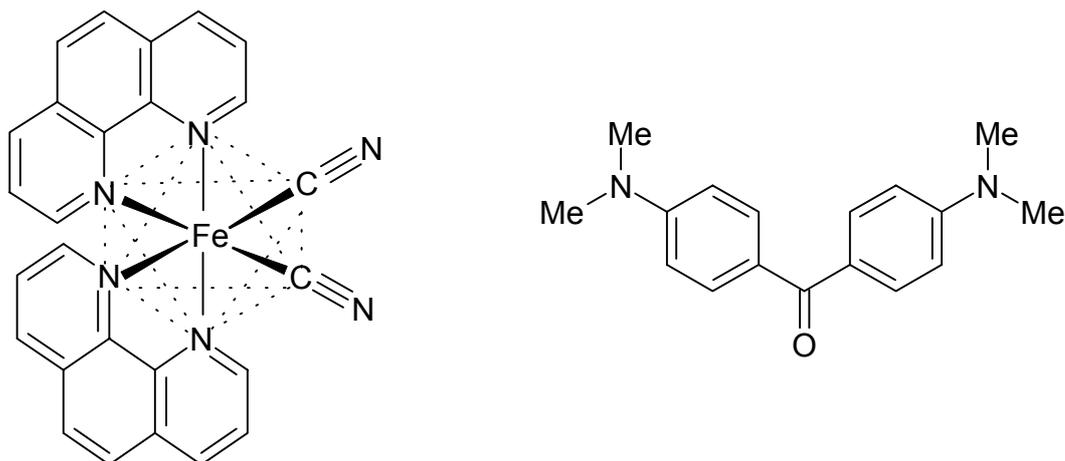


Abb. 2.3-2: Die Strukturen von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ (links) und Michlers Keton (rechts)

Der Eisenkomplex-Farbstoff Dicyano-bis(1,10)-phenanthrolin-eisen(II), abgekürzt als $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, zeigt einen ähnlich großen, jedoch negativen Solvatochromieumfang. Die langwelligste VIS-Absorptionsbande, entsprechend dem intramolekularen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang (MLCT), wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität hypsochrom (zu kleineren Wellenlängen) verschoben. Ein weiterer Vorzug dieses Farbstoffes liegt in der chemischen Beständigkeit z. B. gegenüber konzentrierten nichtoxidierenden Säuren. $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ und Michlers Keton können demzufolge auch in Brönsted-aciden Medien eingesetzt werden, wo die bekannten Polaritätsindikatoren von Reichardt protoniert werden.

Bei den zwei genannten Farbstoffen sind Polarisations-Dipolarisationsanteile und die Acidität des Lösungsmittels ausschlaggebend, wobei bei Michlers Keton der π^* -Anteil und bei dem Eisen-Farbstoff der α -Term überwiegt.⁵⁶

Zur Berechnung der Polaritätsparameter α und π^* werden die folgenden Gleichungen unter Verwendung der ν_{max} -Werte beider Farbstoffe genutzt (Gl. 2.3-8 und Gl. 2.3-9).⁵⁷ Diese Korrelationen wurden durch solvatochrome Messungen der Absorptionsmaxima beider Farbstoffe in ca. 30 Lösungsmitteln aufgestellt.⁵⁶

$$\alpha = 0,086 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{MK}) + 0,486 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{Fe}) - 10,26 \quad \text{Gl. 2.3-8}$$

$$\pi^* = 0,297 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{MK}) - 0,229 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{Fe}) + 12,80 \quad \text{Gl. 2.3-9}$$

⁵⁶ Spange, S., Keutel, D., *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 423-428

⁵⁷ Gorman, A. A., Hutchings, M. G., Wood, P. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8497

Für die Berechnung des Basizitätsparameters β ist die Bestimmung der Absorptionsmaxima weiterer Farbstoffe notwendig. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung des Farbstoffs Acetylacetonato-N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin-kupfer(II)-tetraphenylborat (Cu) (Gl. 2.3-10), andererseits ist es möglich, den oben genannten Eisenfarbstoff sowie den Farbstoff Aminobenzodifuranon (ABF) (Gl. 2.3-11) zu verwenden.

$$\beta = 6,72 - 0,385 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\max} (\text{Cu}) \quad \text{Gl. 2.3-10}$$

$$\beta = 0,144 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\max} (\text{Fe}) - 0,304 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\max} (\text{ABF}) + 3015 \quad \text{Gl. 2.3-11}$$

2.3.3. Solvatochromie in Salzschnmelzen

Empirische Polaritätsparameter sind für ca. 400 Lösungsmittel bzw. -gemische bekannt.⁵²

Salzschnmelzen als Löse- und Reaktionsmedien fanden bei Solvatochromieuntersuchungen bisher nur wenig Interesse, wobei organische Salzschnmelzen der Tetraalkylammoniumsalze noch am besten untersucht wurden.

Bart et al. bestimmten $E_T(30)$ -Werte für Schnmelzen der Salze $R_4N^+X^-$ (R = Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl und Dodecyl) mit einem weiteren Farbstoff, dem Coumarin 153 (Abb. 2.3-3). Zur Berechnung der $E_T(30)$ -Werte wurde dabei auf die lineare Korrelation zwischen $E_T(30)$ und ν_{\max} (Co 153) zurückgegriffen.

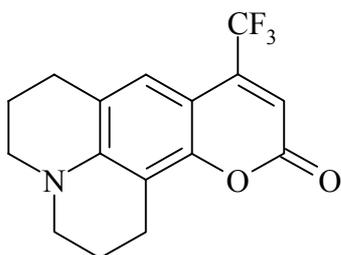


Abb. 2.3-3: Struktur des Coumarin 153 (Co 153)

Mit steigender Kettenlänge der Alkylreste $R_4N^+X^-$ und der damit verbundenen Zunahme der Kationenradien wurden geringere $E_T(30)$ -Werte gefunden. Die gemessenen Werte liegen zwischen $E_T(30) = 60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R = Propyl) und $E_T(30) = 38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R = Dodecyl). Der erstgenannte Wert entspricht etwa der Polarität von 2,2,2-Trifluorethanol, wobei der andere mit dem von Essigsäureethylester vergleichbar ist. Vergleicht man die zusätzlich

angegebenen E_T^N -Werte, so ist festzustellen, daß das Tetrapropylammoniumsalz mit einem E_T^N -Wert von 0,93 fast so polar wie Wasser ($E_T^N=1$) ist. Somit handelt es sich bei diesen Systemen um wasserfreie, jedoch in den Polaritätseigenschaften dem Wasser recht ähnliche Medien.⁵⁸

Ähnliche Werte fanden Harrod und Pienta bei Untersuchungen der Polarität der Schmelzen von verschiedensten Phosphonium- und Ammoniumsalzen unter Verwendung des Pyridinium-N-phenolat-Betain-Farbstoffs.⁵⁹ Das Anion der Alkylammoniumsalze hat nur moderaten Einfluß auf die Polarität, wobei generell festgestellt wurde, daß die Polarität bei Zunahme der Anionengröße steigt, was auf steigende Aciditäten zurückzuführen ist. Außerdem untersuchten sie die eutektische Mischung von Lithium-, Natrium- und Kaliumacetat (31 % / 25 % / 44 %). Der ermittelte $E_T(30)$ -Werte beträgt $64,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Temperaturen zwischen 50 und 120 °C. Vergleicht man diesen Wert mit dem des Wassers ($E_T(30) = 63,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), erkennt man, daß Salzschnmelzen hoch polar sind.

Eine Ursache für den hohen $E_T(30)$ -Wert ist die Komplexierung des Kations, in diesem Fall des Lithiumions am Betain-Farbstoff. Bei den großen Alkylammoniumionen ist eine solche Komplexierung auszuschließen; die $E_T(30)$ -Werte sind entsprechend geringer.

Beweise für die Bildung von Komplexen verschiedener Salze mit solvatochromen Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln lieferten unter anderem Binder et al.⁶⁰ Sie untersuchten die Verschiebung der Absorptionsbanden des Betain-Farbstoffes in Abhängigkeit von der LiI-Konzentration in Acetonitril und beschrieben die Ausbildung eines 1:1-Komplexes. Auch Reichardt et al. beschrieben die Auswirkung von Elektrolytzusätzen zu organischen Lösungsmitteln und fanden eine Abhängigkeit der Bandenverschiebung vom Ladung-Masse-Verhältnis der Kationen. Von den Alkalimetallionen haben Lithiumionen und von den Erdalkalimetallionen Magnesiumionen den größten Einfluß. Die Größe der Bandenverschiebung wurde mit dem kovalenten Bindungsanteil korreliert.^{61,62}

Da aufgrund der o. g. Komplexbildungsreaktionen bei Untersuchungen etherischer Lösungen von LiClO_4 mit solvatochromen Farbstoffen keine farbigen Lösungen erhalten wurden, ermittelten Braun und Sauer $E_T(30)$ -Werte über eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten einer [4+2]-Cycloaddition. Sie konnten zeigen, daß schon bei Zugabe einer geringen Menge des Salzes eine drastische Polaritätserhöhung feststellbar war. Durch

⁵⁸ Bart, E., Meltsin, A., Huppert, D., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3295

⁵⁹ Harrod, W. B., Pienta, N. J., *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 534

⁶⁰ Binder, D. A., Kreevoy, M. M., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10008

⁶¹ Reichardt, C., Asharin-Fard, S., Schäfer, G., *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 143

⁶² Thompson, P. A., Simon, J. D., *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4792

Salzzugabe von ca. 30 Ma-% wurden Polaritäten nahe denen protischer Lösungsmittel erreicht.⁶³

Polaritätsmessungen in Salzhydratschmelzen sind schwierig durchführbar. Fischer et al. verglichen die Aciditäts-, Basizitäts- und Polarisierbarkeitswerte von Salzhydratschmelzen des Typs $\text{LiX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ für $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, SCN^- , I^- , NO_3^- und CH_3COO^- .⁶⁴ Alle untersuchten Systeme weisen eine hohe Acidität auf, welche in obiger Reihenfolge von $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abnimmt.

Da durch „aktive“ Protonen der bekannte Reichardtsche Farbstoff sofort entfärbt wird und somit direkte Bestimmungen des $E_T(30)$ -Wertes unmöglich macht, wurden die Messungen in Hydratschmelzen unter Verwendung von Michlers Keton und dem o. g. Eisenkomplex durchgeführt.

Tab. 2.3-1 vergleicht Polaritätswerte nach Fischer et al. für einige Schmelzsysteme mit denen bekannter Celluloselösungsmittel. Ergänzt wurden über bekannte Korrelationsgleichungen berechnete $E_T(30)$ -Werte für die jeweiligen Lösungsmittel.

Tab. 2.3-1: Polaritätsparameter verschiedener Cellulose-Lösungsmittel

System	α	β	π^*	$E_T(30)$	ET (30) nach Gl. 2.3-5	ET (30) nach Gl. 2.3-6
$\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,69	-0,91	0	56,3	56,9	52,8
$\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,55	-1,55	0,09	55,8	55,8	50,6
$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,54	-0,45	0,58	61,3	61,3	59,1
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,38	0,46	0	52,2	52,2	51,2
$\text{NMMNO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁶⁵	0,13	1,97	1,55	51,0	51,0	56,4
$\text{DMAc}/15\%\text{LiCl}$ ⁶⁶	0,54	2,00	0,67	53,0	47,1	50,9

Wie die Angaben von Fischer et al. zeigten, sind neben bekannten basischen Lösungsmitteln auch sehr acide Medien in der Lage, Cellulose zu lösen.⁶⁴ Als Voraussetzung für die Lösekraft wurde eine ausreichend große Differenz zwischen den Aciditäts- und Basizitätswerten angenommen, wobei negative Basizitätswerte kritisch zu betrachten sind.

Arbeiten von Carmichael und Seddon zeigten, daß auch zur Beschreibung der Polaritätseigenschaften von „Ionic Liquids“ solvatochrome Farbstoffe genutzt werden können.⁶⁷ Um diese hinsichtlich ihrer Polarität mit konventionellen Lösungsmitteln vergleichen zu können,

⁶³ Braun, R., Sauer, J., *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269

⁶⁴ Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., Vilsmeier, E., Spange, S., *Molten Salt Forum* **1998**, *5-6*, 477

⁶⁵ Persönliche Mitteilungen Fischer, S. und Spange, S.

⁶⁶ Spange, S., Reuter, A., Vilsmeier, E., Keutel, D., Heinze, T., Linert, W., *J. Polym. Sci. A* **1998**, *36*, 1945

⁶⁷ Carmichael, A. J., Seddon, K. R., *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 591

fürten sie Solvatochromiemessungen mit dem Farbstoff Nilrot in geschmolzenen 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalzen durch. Die Polaritätswerte lagen nahezu unabhängig vom Anion im Polaritätsbereich niederer Alkohole wie Methanol, Ethanol und Butanol.

3. Cellulose

3.1. Struktur und Eigenschaften von Cellulose

3.1.1. Allgemeine Betrachtungen

Aufgrund der Komplexität der Cellulosestruktur ist sie bis heute nicht vollständig aufgeklärt. O'Sullivan beschreibt in einem Übersichtsartikel die Widersprüche und Fortschritte in der Aufklärung struktureller Aspekte unter Einbeziehung der Biosynthese und Computer-Modellierung von Strukturdaten.⁶⁸

Es ergeben sich vielerlei Möglichkeiten der Untergliederung des Strukturbegriffes. So findet man in der Literatur häufig die Termini molekulare Struktur, supramolekulare Ordnung und fibrillare Morphologie oder eine Gliederung in die „chemische Struktur“, die hauptsächlich durch Haworth⁶⁹ seit 1928 als aufgeklärt gilt, und die „physikalische Struktur“.

Spektroskopische Methoden wie z. B. NMR-, FTIR- und Raman-Spektroskopie eignen sich zur Charakterisierung der Cellulose als Festkörper, dabei besonders zur Untersuchung der Konformation, Modifikation und struktureller Aspekte. Beugungsmethoden (Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung) dienen der Erforschung der Konformation, der Kristallstruktur, der übermolekularen Struktur und zum Teil der Hohlraumstrukturen. Letztere werden mittels Elektronenmikroskopie (TEM und REM) beschrieben.

Bevor die chemische und physikalische Struktur beschrieben wird, soll das Polymer anhand der makroskopischen Eigenschaften kurz charakterisiert werden.

Cellulose ist ein farbloses, geruchloses, nicht toxisches Faserpolymer, welches in Wasser und gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch chemisch stabil ist. Cellulose ist in vielen polar-protischen und aprotischen Flüssigkeiten quellbar. In verschiedenen Säuren, wie z. B. Salzsäure und Trifluoressigsäure, tritt ein Abbau der Cellulosekettenlänge ein. Eine enzymatische Verringerung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) ist ebenfalls möglich. Bedingt durch das ausgeprägte Wasserstoffbrückennetzwerk ist Cellulose un-schmelzbar. Cellulose ist bis ca. 180 °C thermisch stabil, bis dahin bleiben die Festkörperstruktur und die mechanischen Eigenschaften größtenteils erhalten. Zwischen 180 °C und 200 °C beginnt die thermische Zersetzung des natürlichen Polymers. Die Glasübergangstemperatur liegt für das trockene Polymer zwischen 230 °C und 245 °C. Mit

⁶⁸ O'Sullivan, A. C., *Cellulose* **1997**, 4, 173

⁶⁹ Haworth, W. N., *Helv. Chim. Acta* **1928**, 11, 534

zunehmendem Wassergehalt sinkt die Glasübergangstemperatur drastisch. Ebenfalls feuchteabhängig sind die Isolatoreigenschaften der Cellulose. Im trockenen Zustand weist das Polymer eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit auf und kann deshalb als „Isolationspapier“ für Kondensatoren verwendet werden.⁷⁰ Die guten Sorptionseigenschaften eröffnen vielfältige Anwendungen für die Chromatographie. Die Möglichkeit, kleinste Mengen an Eisenionen aus wässrigen Alkalien zu eliminieren, soll beispielhaft erwähnt werden.⁷¹ Weiterhin ist Cellulose mit anderen Materialien gut kombinierbar, was die Herstellung von Polymerblends unter anderem mit Polyacrylnitril, Polyurethan und Polyamid erlaubt. Dies eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Herstellung von Textilfasern. Außerdem bildet Cellulose den Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Cellulosederivaten, deren Anwendung wiederum breit gefächert ist.

3.1.2. Die molekulare Struktur von Cellulose

Als Cellulose bezeichnet man hochmolekulare Substanzen aus in β -1,4-Stellung miteinander verknüpften D-Glucose-Resten, d. h. Poly- $[\beta$ -1,4-D-glucopyranose]. Die Wiederholungseinheit (Repetiereinheit) ist β -Cellobiose. Die Glucopyranoseringe liegen in 4C_1 -Sesselkonformation vor, wobei sich die freien Hydroxylgruppen in äquatorialen, die Wasserstoffatome in axialen Positionen befinden. Abb. 3.1-1 zeigt einen Ausschnitt einer Cellulosekette.

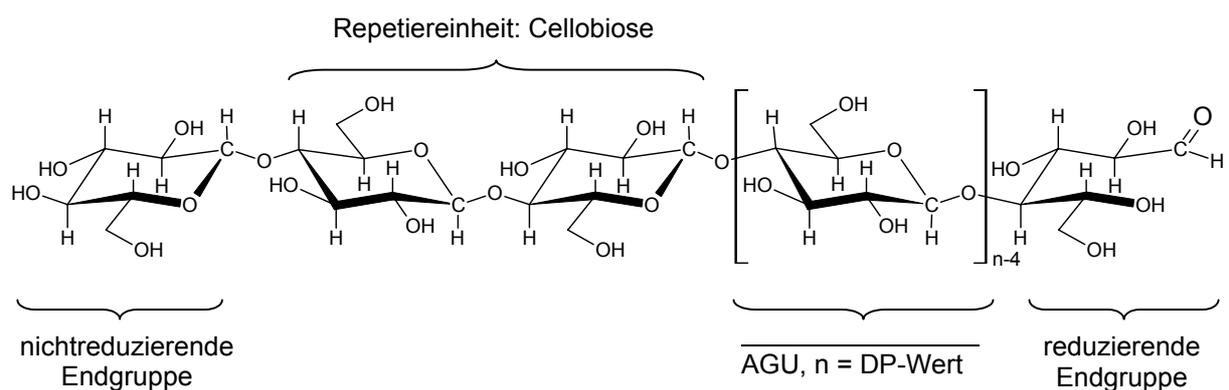


Abb. 3.1-1: Die molekulare Struktur von Cellulose

⁷⁰ Gröbe, A., „Polymer Handbook“, John Wiley New York **1989**, 3rd. edn., Brandrupp, J., Immergut, E.H. (Eds), pp. 117-170

⁷¹ Jacopian, V., Philipp, B., Mehnert, H., Schulze, J., Dautzenberg, H., *Faserforsch. Textiltech.* **1975**, 26, 153

Die Konstitution von Cellulose wurde durch verschiedene Methoden bewiesen. Der Abbau von Holzcellulosen durch Totalhydrolyse lieferte mehr als 95 % D-Glucose. Die Verknüpfung in 1,4-Stellung folgt aus der Tatsache, daß die mit Dimethylsulfat permethylierte Cellulose nach der Hydrolyse 2,3,6-Trimethylglucose ergab. Ein enzymatischer Abbau der Cellulose konnte nur durch β -Glycosidasen beobachtet werden, was ein Beweis für die β -glycosidische Verknüpfung ist. Auch anhand des optischen Drehwertes sind α - und β -glycosidisch verknüpfte D-Zucker unterscheidbar, da die optische Drehung der β -Form stets geringer ist als die der α -Form. Später wurden diese Tatsachen durch die Röntgenstrukturanalyse untermauert.⁷²

Nur die Cellulosen der Algen *Valonia* und *Cladophora* sind reine Poly-[β -1,4-D-glucopyranosen]. Alle anderen Cellulosen enthalten Anteile anderer Zuckereinheiten, wie Xylose, Mannose, Galactose und Arabinose sowie einen geringen Teil an Carboxyl- und Carbonylgruppen.⁷³

Celluloseproben sind ebenfalls uneinheitlich in bezug auf vorliegende Kettenlängen und damit verbundene Molmassen. Zur Charakterisierung dieser Eigenschaften wird oftmals der von der Herkunft und Vorbehandlung der Cellulose abhängige durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) herangezogen. Das in Abb. 3.1-1 verwendete „n“ in der Formel der Cellulose entspricht der Anzahl der verbundenen Anhydroglucopyranoseeinheiten (AGU) in der Cellulosekette. Definitionsgemäß wird diese als DP bezeichnet. Durch Multiplikation mit der Molmasse des Monomers wird die durchschnittlich Molmasse des Polymers erhalten. Natürliche Cellulose weist DPs von bis zu 12.000 auf. Bei technisch genutzten Cellulosen liegt der DP meist zwischen 800 und 3000. Da viele Eigenschaften der Cellulose, wie die Löslichkeit oder Zugänglichkeit für Reagenzien, molmassenabhängig sind, ist die Molmassenverteilung weitaus aussagekräftiger als dieser Durchschnittswert.

Bestimmend für die makroskopischen Merkmale des Polymers ist- über die chemische Struktur hinaus- die physikalische, d. h. die übermolekulare Ordnung. Diese wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

⁷² Ott, E., "Cellulose und Cellulose Derivatives", Interscience New York 1956, 2. Aufl. Spurlin, H.M. (Hrsg.)

⁷³ Schleicher, H., Lang, H., *Papier (Darmstadt)* 1994, 48, 765

3.1.3. Die übermolekulare Struktur der Cellulose

Der Übergang vom Monomeren über oligomere Stufen bis hin zum Polymer kann anhand von ^{13}C NMR-Untersuchungen eindrucksvoll gezeigt werden. Das ^{13}C NMR-Lösungsspektrum von unsubstituierter Cellulose besteht korrespondierend zu den sechs Kohlenstoffatomen der AGU aus sechs Signalen. Vergleicht man das Lösungsspektrum von Cellulose mit denen von Glucose, Cellobiose und Cellohexaose, ist eine zunehmende Aufspaltung der für Cellulose typischen Signale mit abnehmender Kettenlänge zu beobachten (Abb. 3.1-2). Das Spektrum von Cellohexaose ähnelt dem der Cellulose, wohingegen in den Spektren von Glucose und Cellobiose die aufgrund des vorherrschenden Gleichgewichts zwischen α - und β -Anomeren auftretenden Signalaufspaltungen dominieren.⁷⁴

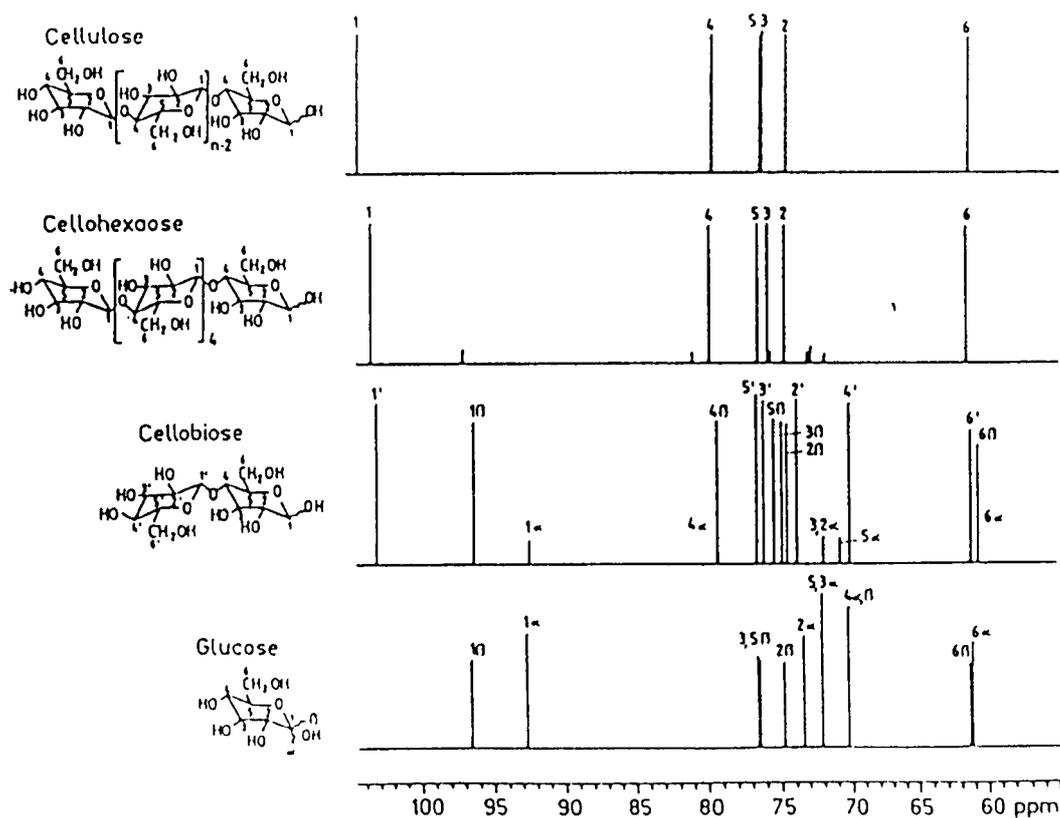


Abb. 3.1-2: Vergleich der schematisch dargestellten ^{13}C NMR-Spektren von Glucose, Cellobiose und Cellohexaose in D_2O und von Cellulose ($\text{DP} = 40$) in $\text{NaOH}/\text{D}_2\text{O}$ (von unten nach oben)⁷⁴

⁷⁴ Nehls, I., Wagenknecht, W., Philipp, B., Stscherbina, D., *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 29

3.1.3.1. Die Kristallstruktur von Cellulose

Die Kristallstrukturen von Cellulosen sowohl unterschiedlicher Herkunft als auch verschiedener Modifikationen können sich in den Dimensionen der Elementarzelle unterscheiden.⁷⁵ Im Sinne einer klassischen Kristallstrukturanalyse für niedermolekulare Systeme ist eine exakte Definition der Strukturparameter der Elementarzelle zweifelhaft, da der Ordnungsgrad der Cellulose relativ gering ist und Variationen innerhalb einer Modifikation möglich sind. (Auf die Cellulosemodifikationen wird im nächsten Abschnitt eingegangen.)

Für native Cellulose schlugen Meyer, Mark und Misch bereits 1929 bzw. 1937 eine Elementarzelle vor, die aufgrund der Anschaulichkeit für praktische Zwecke herangezogen wird. Dieses Strukturmodell geht von einer monoklinen Zelle mit der Raumgruppe $P2_1$ aus. Die Zelle beinhaltet die Cellobiosesegmente zweier Cellulosemoleküle (Abb. 3.1-3).^{76,77}

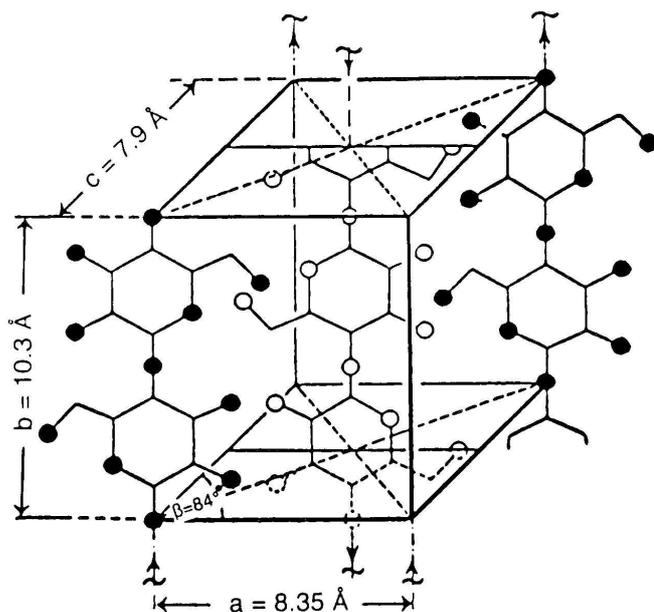


Abb. 3.1-3: Elementarzelle von Cellulose I nach dem Meyer-Misch-Modell

1958 schlugen Honjo et al. eine Elementarzelle mit acht Ketten vor, welche mit der Verdopplung der Gitterparameter a und c verbunden war. In den 70er Jahren wurden von mehreren Autoren Beiträge zur Aufklärung der Strukturen erbracht. Im Widerspruch zu den

⁷⁵ Krässig, H. A., "Cellulose- Structure, Accessibility and Reactivity", Yverdon: Gordon and Breach Sci. Publ. S. A. 1993, Krässig, H. A. (Ed.),

⁷⁶ Meyer, K. H., Mark, H. F., *Z. Phys. Chem.* 1929, B2, 115

⁷⁷ Meyer, K. H., Misch, L., *Helv. Chim. Acta* 1937, 20, 232

von allen anderen Autoren veröffentlichten Vorschlägen monokliner Elementarzellen beschrieben Sarko et al. 1974 eine triklinen Zelle.⁷⁸ Erst 10 Jahre später fanden Van der Hart und Atalla eine Erklärung für diesen Widerspruch, indem sie feststellten, daß natürliche Cellulose I eine Mischung aus zwei kristallinen Modifikationen ist.⁷⁹ Wie sich Anfang der 90er Jahre zeigte, besitzt die eine eine monokline, die andere jedoch eine triklinen Elementarzelle.^{80,81}

Laut Andress kann die Struktur regenerierter Cellulosen durch eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1$ dargestellt werden, welche zwei, eine helikale Struktur bildende Ketten-segmente enthält.⁸² Die heute noch akzeptierten Gitterparameter veröffentlichten Kolpak et al. 1976.⁸³

Diese genannten Strukturdaten sind bedingt durch die Stellung der Glucopyranoseringe zueinander innerhalb einer Kette, welche als Ketten- oder „back-bone“-Konformation bezeichnet wird. Die verschiedenen Konformationen haben große Relevanz für die Möglichkeiten der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, welche später ausführlich diskutiert werden. Auch in bezug auf die „back-bone“-Konformation werden in der Literatur verschiedene Modelle diskutiert. Die von Meyer und Misch erörterte sogenannte gerade Kette gilt heute als historisch.⁷⁷ Von Hermans wurde ein Modell einer gebogenen Kette beschrieben, das später von Marchessault et al. und Gardner et al. verbessert wurde.^{84,85,86} Energieoptimierte Kristallstrukturen und die damit verbundenen Ergebnisse zur Kettenkonformation beschrieben Pertsin und Mitarbeiter.⁸⁷ Es zeigte sich, daß mehrere Konformationen nahe einer 2/1 Helix existieren.⁸⁸

⁷⁸ Sarko, A., Muggli, R., *Macromolecules* **1974**, 7, 486

⁷⁹ Vander Hart, D. L., Atalla, R. H., *Macromolecules* **1984**, 17, 1465

⁸⁰ Sugijama, J., Voong, R., Chanzy, H., *Macromolecules* **1991**, 24, 4168

⁸¹ Yamamoto, H., Horii, F., *Macromolecules* **1993**, 26, 1313

⁸² Andress, K. R., *Z. Phys. Chem.* **1929**, 34, 190

⁸³ Kolpak, F. J., Blackwell, J., *Macromolecules* **1976**, 9, 273

⁸⁴ Hermans, P. H., de Booy, J., Maan, C., *Kolloid-Z.* **1943**, 102, 169

⁸⁵ Marchessault, R. H., Sarko, A., *Adv. Carbohydr. Chem.* **1967**, 22, 421

⁸⁶ Gardner, K. H., Blackwell, J., *Biopolymers* **1974**, 13, 1975

⁸⁷ Pertsin, A. J., Nugmanov, O.K., Marchenko, G. N., Kitaigorodsky, *Polymer* **1986**, 27, 597

⁸⁸ Zugenmaier, P., *Papier (Darmstadt)* **1989**, 43, 658

3.1.3.2. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und Cellulosemodifikationen

Cellulose bildet im festen Zustand intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus, die sich, wie in Abb. 3.1-4 dargestellt, für die verschiedenen Cellulosemodifikationen unterscheiden.

Die kristallinen Modifikationen von Cellulose haben unterschiedliche Gitterkonstanten und -winkel. Bekannt sind sechs Polymorphe, Cellulose I, II, III_I, III_{II}, IV_I und IV_{II}, wobei durch NMR-Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß die Cellulose I aus zwei Allomorphen I_α und I_β besteht.

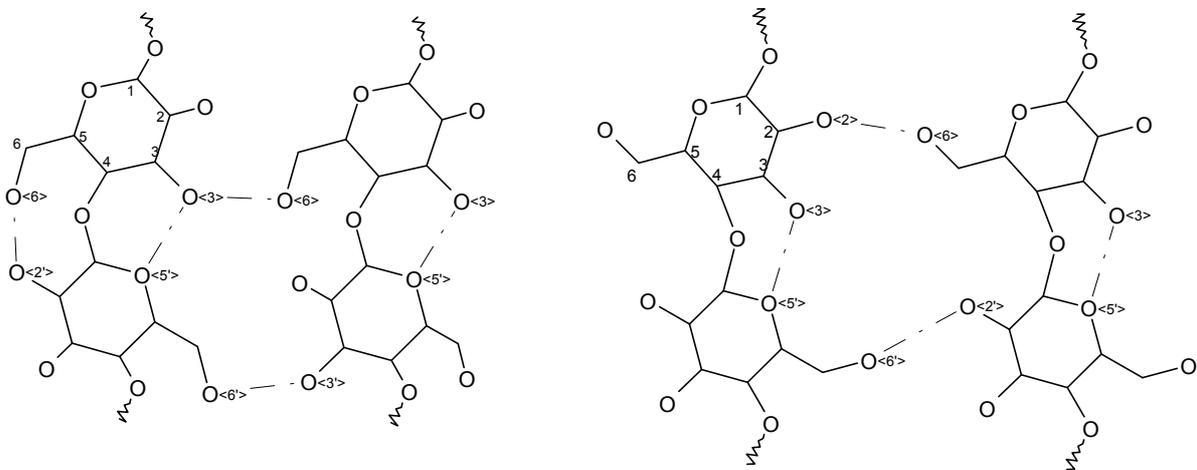


Abb. 3.1-4: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose I (links) und Cellulose II (rechts)

Cellulose I ist die in der Natur vorkommende Form mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad DP von 10000 in Holzcellulose und 15000 in natürlicher Baumwolle. Cellulose II kann aus der Modifikation I durch Regeneration (Auflösen und Rekristallisation) oder Mercerisation (Quellen und Rückgewinnung durch Lösungsmittelentzug) gewonnen werden. Die weiteren Celluloseformen sind weniger untersucht und können durch unterschiedliche Umwandlungsmethoden aus Cellulose I bzw. II erhalten werden (

Abb. 3.1-5). Strukturell können diese als Mischstrukturen aus Cellulose I und II angesehen werden.

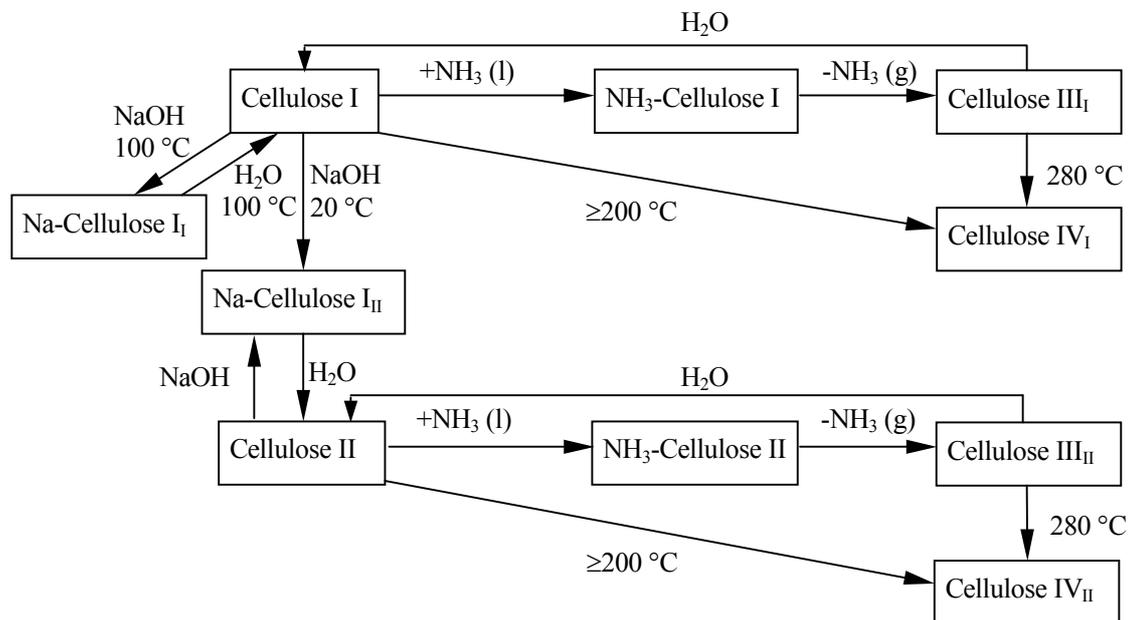


Abb. 3.1-5: Methoden zur Modifikationsumwandlung von Cellulose

Bei Cellulose I existieren eine intramolekulare Bindung zwischen O-3-H und O-5' und eine weitere zwischen O-2-H und O-6', hingegen ist bei Cellulose II nur die erstgenannte ausgebildet. Die Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten für Cellulose I liegen zwischen O-6-H und O-3''.

Das Wasserstoffbrücken-System für Cellulose II erscheint komplizierter als das der Modifikation I, da zwischen Ketten auf den Ecken der Elementarzelle und solchen im Zentrum der Zelle unterschieden wird. Für erstere befinden sich die zwei intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen O-6-H und O-2'' (entlang der a-Achse in der 020 Ebene der Elementarzelle) und zwischen O-2-H und O-2'' (entlang der Diagonalen in der 110 Ebene der Elementarzelle), für die Ketten im Elementarzellen-Zentrum zwischen O-6-H und O-3''.^{83,89,90}

Abschließend ist festzustellen, daß die Problematik der Wasserstoffbrückenbindungen bei Cellulose bis heute Gegenstand zahlreicher Diskussionen ist und daher als nicht endgültig geklärt angesehen werden kann.

⁸⁹ Blackwell, J., Kolpak, J. F., *Tappi J.* **1978**, 61, 71

⁹⁰ Kroon-Batenburg, L. M. J., Kroon, J., Nordholt, M. G., *Polym. Commun.* **1986**, 27, 290

3.1.3.3. Kristallinität und Faseraufbau- Morphologie der Cellulose

Cellulose ist ein partiell kristallines Polymer, dessen übermolekulare Struktur näherungsweise durch ein Zweiphasenmodell von hoch geordneten (kristallinen) und wenig geordneten (amorphen) Bereichen beschrieben werden kann. Die Cellulosemorphologie kann als gut organisierte Architektur von fibrillaren Elementen beschrieben werden.

In Abhängigkeit von Herkunft, Vorbehandlung und Molmasse ist die Kristallinität der Cellulosen sehr unterschiedlich. So hat z. B. Bakteriencellulose einen Kristallinitätsgrad von 70 bis 80 %, bei handelsüblicher mikrokristalliner Cellulose liegt dieser zwischen 50 und 60 %, bei Zellstoffproben schwanken die Angaben zwischen 25 und 60 %.

Die Kristallinität und die Abmessungen der Kristallite können durch Methoden wie WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering) und ^{13}C -CP/MAS-NMR (Cross-Polarization Magic Angle Spinning) bestimmt werden.⁹¹ In den Arbeiten von Fink und Mitarbeitern sind auf Röntgendaten basierende Kristallitgrößen unterschiedlicher Celluloseproben der Modifikationen I und II sowie Kristallinitätsgrade verschiedener Cellulosen zusammengestellt.^{92,93}

Die Fibrillenstruktur wird heute noch diskutiert. In den 60er Jahren wurde von einigen Autoren die Elementarfibrille als kleinste morphologische Einheit betrachtet. Fengel et al. beschrieben noch 1989 Elementarfibrillen mit einem einheitlichen Durchmesser von 3,5 nm.⁹⁴

Dies scheint laut TEM- (Transmission Electron Microscopy) und WAXS-Untersuchungen fragwürdig. Fink et al. beschrieben Mikrofibrillen als die kleinste definierte morphologische Einheit bestehend aus uneinheitlichen Untereinheiten. Diese aggregieren zu größeren Einheiten mit von der Herkunft abhängigen Durchmessern von 10 bis 50 nm.⁹⁵ Die Länge der Mikrofibrillen kann einige Mikrometer erreichen. Die Mikrofibrillen lagern sich zu Makrofibrillen zusammen, welche Durchmesser im Mikrometermaßstab annehmen.⁷⁵ Die Mikro- und Makrofibrillen bilden die Basiseinheiten der aus Cellulosefasern bestehenden Zellwände. Der beschriebene Faseraufbau der Cellulose wird unter dem Begriff Fransenfibrillen-Modell zusammengefaßt und ist schematisch in Abbildung Abb. 3.1-6 dargestellt.

⁹¹ Horii, F., Hirai, A., Kitamaru, R., *Polym. Bull.* **1982**, *8*, 163

⁹² Fink, H.-P., *Habilitationsschrift* **1990**, Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof

⁹³ Fink, H.-P., Walenta, E., *Papier (Darmstadt)* **1994**, *48*, 739

⁹⁴ Fengel, D., Wegener, G., „Wood“, De Gruyter & Co. Berlin **1989**

⁹⁵ Fink, H.-P., Hofmann, D., Purz, H. J., *Acta Polym.* **1990**, *41*, 131

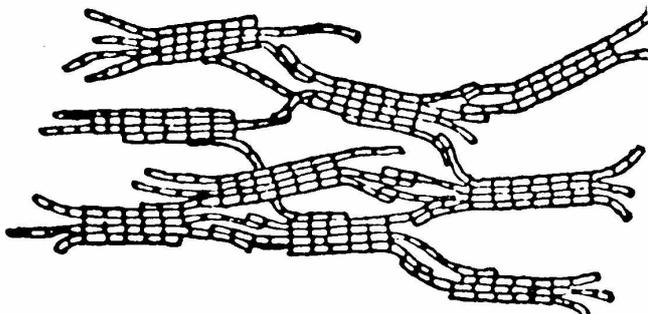


Abb. 3.1-6: Fransenfibrillen-Modell der Cellulose⁷⁵

Die Struktur der Fasern wird nicht nur durch den fibrillaren Aufbau bestimmt, sondern auch durch die Form und Größe der Poren sowie der damit verbundenen inneren Oberfläche. Form und Größe der Poren sind aber in keiner Weise einheitlich und reagieren sehr empfindlich auf Trocknungs- und Quellungsprozesse. Eine Trocknung der Cellulose kann dazu führen, daß eine starke Kohäsion der Fibrillenelemente auftritt, was zu einer sogenannten Verhornung führt. Das Porensystem wird dadurch stark gestört oder bricht völlig zusammen. Dieser Vorgang ist teilweise irreversibel, d. h. eine erneute Quellung ist nur noch bedingt möglich.

Aussagen zur Porenstruktur und der inneren Oberfläche lassen sich mittels SAXS-Untersuchungen direkt treffen. Modellberechnungen sind ausgehend von Daten der Quecksilberporosimetrie möglich. Informationen über das Porensystem sind auch mittels SEC (Size-Exclusion Chromatography), Sorptionsmessungen nach der BET-Methode (Brunauer, Emmett, Teller) und durch Berechnungen ausgehend von der Faserdichte erhältlich. Daten der verschiedenen Methoden wurden von Klemm et al. 1998 zusammengestellt.⁹⁶

Die Fibrillararchitektur und die innere Oberfläche bedingt die Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen der Cellulose und damit in großem Maße die Reaktivität des Polymers. Die Reaktivität der Cellulose hängt aber auch vom Reaktionspartner ab. Inertgase (N₂, Ar) können in den Hohlräumen aufgenommen werden. Natronlauge ist in der Lage, nicht nur die amorphen, sondern je nach Konzentration auch die kristallinen Bereiche anzugreifen. Eine Behandlung mit Wasser bzw. Wasserdampf bewirkt ein Aufbrechen der schwachen Wasserstoffbrücken. Die hochkristallinen Bereiche bleiben unverändert.

⁹⁶ Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. „Comprehensive Cellulose Chemistry“, Wiley-VCH Weinheim 1998, Vol. 1, S.25-28

3.2. Celluloselösungsmittel und Lösungszustand

3.2.1. Allgemeines

Cellulose ist ein, wie schon erwähnt, unschmelzbares Polymer, weshalb eine Verformung nur über das Lösen und Regenerieren möglich ist.

Der Monomerbaustein Glucose ist wasserlöslich. Verlängert sich die Kette, nimmt die Wasserlöslichkeit drastisch ab, da sich ca. ab einem DP von 6 die beschriebenen Wasserstoffbrücken ausbilden. Die eigentliche Struktur der Cellulose wird etwa ab DP = 30 gefunden.

3.2.1.1. Das Quellen und Lösen von Cellulose

Im Zusammenhang mit Celluloselösungsmitteln wird oftmals der Begriff der Quellung von Cellulose gebraucht. Beim Quellen ändern sich hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche des Polymers. Dieser Vorgang geht einher mit einer Volumenzunahme. Es liegt dabei ein Zweiphasensystem von Cellulose und Quellungsmittel vor.

Beim Lösen führt die Zerstörung der übermolekularen Struktur der Cellulose zur Ausbildung eines Einphasensystems. Trotz dieser Unterschiede beruhen beide Vorgänge auf der Überwindung der im Polymer herrschenden intermolekularen Kräfte aufgrund der Ausbildung stärkerer Wechselwirkungen mit dem Lösungs- bzw. Quellungsmittel, weshalb oftmals keine klare Grenze gezogen werden kann. Häufig sind Faktoren wie der Polymerisationsgrad oder die Kristallinität entscheidend, ob es zum Quellen oder Lösen kommt. Bisher ist es nur schwer möglich oder sogar unmöglich, eine Vorhersage über ein System hinsichtlich der Lösewirkung zu treffen. Schon geringe Veränderungen der Struktur des Quellungsmittel können es in ein Lösungsmittel umwandeln. Beispielsweise ist Trimethylbenzylammoniumhydroxid/Wasser ein Quellungsmittel. Geht man zu Triethylbenzylammoniumhydroxid/Wasser über, wird Cellulose löslich.⁹⁷

Unklar ist nach wie vor, ob eine Quellung nur in den amorphen oder auch in den kristallinen Bereichen möglich ist. Schleicher beschreibt eine Quellung in den nicht kristallinen Regionen des Polymers, wobei die damit verbundene Volumenzunahme auf der Aufnahme des Quellungsmittels in der Porenstruktur beruht.⁹⁸ Organische Quellungsmittel sind Dimethyl-

⁹⁷ Strepicheev, A. A., Klujanc, J. L., Nikolaeva, N. S., Mogilevskij, E. M., *Izv. Akad. Nauk SSSR OTD Chim. Nauk* **1957**, 6, 750

⁹⁸ Schleicher, H., *Habilitationsschrift* **1983**, Akademie der Wissenschaften der DDR

sulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), Essigsäure, verschiedene Alkohole und Amine.

Eine begrenzte Quellung ist beim Anfeuchten der Cellulose mit Wasser zu beobachten. Dabei kommt es zu einer Konkurrenz der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose und möglichen Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxylgruppen des Polymers ausbilden können. Die Quellung ist auf die amorphen Bereiche beschränkt.⁹⁶

Unter unbegrenzter oder unendlicher Quellung versteht man das Eindringen des Quellungsmittels zwischen die Polymerketten, was zur Ausbildung von stark gequollenen Teilchen („Gallerten“) führen kann. Andererseits ist es möglich, daß im Ergebnis dieses Vorganges letztendlich eine viskose Lösung entsteht, in welcher das Polymer gleichmäßig verteilt ist.⁹⁹

Das aufgrund der praktischen Relevanz am besten untersuchte Quellungsmittel für Cellulose ist das System NaOH/H₂O. Wäßrige Natriumhydroxidlösung wird sowohl zur Modifizierung der Eigenschaften von Textilfasern, dem sogenannten Mercerisierungsprozeß, als auch zur Herstellung von Alkalicellulose, die als Edukt vielfältiger Reaktionen benötigt wird, genutzt. Die Quellung in NaOH/H₂O führt zur Veränderung der Cellulosestruktur auf molekularer und übermolekularer Ebene. Durch starke Ion-Dipol-Wechselwirkung von NaOH mit den Hydroxylgruppen der Cellulose kommt es zum Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen und schließlich zur Bildung von Natriumcellulose. In Abhängigkeit von der Laugenkonzentration erfolgt eine Veränderung der Gitterdimensionen und der Kettenkonformation. Der bei genügend hoher Konzentration erfolgende Modifikationswechsel von Cellulose I in Cellulose II wird als Mercerisierung bezeichnet. Außerdem kann sich die Fibrillararchitektur durch Behandlung mit NaOH/H₂O drastisch verändern.

Das beschriebene System bewirkt, wie andere auch, nicht nur eine Quellung, sondern führt zu einer Aktivierung der Cellulose. Methoden der Aktivierung sollen nachfolgend separat beschrieben werden.

3.2.1.2. Methoden der Aktivierung

Alle Aktivierungsmethoden haben das Ziel, die Zugänglichkeit und die Reaktivität der Cellulose zu verbessern. Dies kann erreicht werden, indem das Aktivierungsmittel in der Lage ist,

⁹⁹ Meyer, K. H., Mark, H., „Makromolekulare Chemie“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1953, 3. Aufl., S. 96

das Porensystem zu öffnen oder zu weiten, fibrillare Aggregate zu trennen, die kristalline Ordnung zu stören. Andererseits kann dies erreicht werden, indem die Aktivierung zum Modifikationswechsel und damit zur Veränderung der Wasserstoffbrückenbindungen führt.

Die Aktivierungsmethoden lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

1. Aktivierung durch Abbau der Cellulose
2. Aktivierung durch mechanische Behandlung
3. Aktivierung durch Quellung.

Eine Aktivierung durch Celluloseabbau kann z. B. über eine Oxidation oder thermische Belastung der Cellulose erfolgen, aber auch durch Bestrahlung (γ - oder Elektronenbestrahlung) erreicht werden.¹⁰⁰ Zur ersten Gruppe zählen weiterhin säurehydrolytische Abbaumethoden, wie z. B. die Behandlung mit HCl/ H₂O oder TFE/ H₂O.^{101,102}

Zur Gruppe mechanischer Abbaumethoden zählen Naß- und Trockenmahlung. Bedingt zuzuordnen sind die Druckbehandlung, die Gefriertrocknung und die thermomechanische Dampfbehandlung bei 160-250 °C. Bei der dritten Gruppe der Aktivierungsmethoden kann noch zwischen interfibrillärer und intrafibrillärer Quellung unterschieden werden.⁷⁵ Wichtige Methoden hierbei sind die Aktivierung durch Lösungsmittelaustausch bzw. -einschluß. Am effektivsten ist die intrakristalline Quellung. In entsprechenden Konzentrationen sind dazu anorganische Säuren, wäßrige Salzlösungen, anorganische und auch organische Basen in der Lage. Beispielsweise wurde eine konzentrationsabhängige Quellung bzw. Lösung von Cellulose in Perchlorsäure beschrieben.¹⁰³ Einen umfassenden Überblick über verschiedene Quellungsmittel lieferten Warwicker und Mitarbeiter.¹⁰⁴

3.2.2. Die Einteilung der Celluloselösungsmittel

Celluloselösungsmittel können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Lösungsmittel nach Art der Wechselwirkung mit der Cellulose zu unterteilen. Die Unterscheidung erfolgt danach, ob ein Lösungsmittel als Lewisäure oder -base, als Komplexbildner oder derivatisierend wirkt. Dabei wird allerdings die Kenntnis des Lösemechanismus vorausgesetzt, der jedoch meist nur ansatzweise geklärt ist. Am häufigsten

¹⁰⁰ Fischer, K., Goldberg, W., Wilke, M., *Lenzinger Ber.* **1985**, 59, 32

¹⁰¹ Loth, F., *Dissertation* **1975**, Akademie der Wissenschaften der DDR

¹⁰² Nehls, I., *Habilitationsschrift* **1993**, Universität Potsdam

¹⁰³ Andress, K., Reinhardt, L., *Z. phys. Chem. (A)* **1930**, 151, 425

¹⁰⁴ Warwicker, J. O., Jeffries, R., Colbran, R. L., Robinson, R. N., *Shirley Institute Pamphlet* **1966**, No. 93

gebraucht wird die Einteilung sowohl in derivatisierende und nichtderivatisierende als auch in wäßrige und nichtwäßrige Lösungsmittel, was anhand von Beispielen erläutert werden soll.

3.2.2.1. Derivatisierende Lösungsmittel

Bei derivatisierenden Lösungsmitteln werden während des Löseprozesses zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose und Lösungsmittelkomponenten kovalente Bindungen ausgebildet, die beim Regenerieren der Cellulose wieder aufgebrochen werden (Tab. 3.2-1).

Tab. 3.2-1: Auswahl derivatisierender Celluloselösungsmittel

System	Gebildetes Cellulosederivat
(>85%) H ₃ PO ₄ /H ₂ O	Cell-O-PO ₃ H ₂
HCOOH/Katalysator (z. B. ZnCl ₂)	Cell-O-(O)CH
CF ₃ COOH/CF ₃ (CO) ₂ O	Cell-O-(O)CCF ₃
N ₂ O ₄ /DMF	Cell-O-N=O
Me ₃ SiCl/Pyridin	Cell-O-SiMe ₃
(CH ₂ O) ₃ /DMSO	Cell-O-CH ₂ OH
CCl ₃ CHO/DMSO/TEA	Cell-O-CH(OH)-CCl ₃
CS ₂ /NaOH/H ₂ O	Cell-O-C-(S)-SNa

3.2.2.2. Nichtderivatisierende Lösungsmittel

Nichtderivatisierende Lösungsmittel lösen das Polymer ausschließlich aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen. Für analytische Zwecke relevante Celluloselösungsmittel sind oftmals wäßrige Lösungen, welche Übergangsmetallionen enthalten. Diese sind den deprotonierenden Lösungsmitteln zuzuordnen. Kupferkomplexe mit Ammoniak (Cuoxam) und Ethylendiamin (Cuen) sind in der Lage, Cellulosen mit hohem DP zu lösen und werden deshalb zur Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades genutzt.¹⁰⁵

¹⁰⁵ Jayme, G., Neuschäffer, K., *Makromol. Chem.* **1957**, 23, 71

Insbesondere Klüfers und Mitarbeiter trugen in den letzten Jahren entscheidend zum Verständnis der Bildung und Eigenschaften solcher Übergangsmetallkomplexe mit Cellulose bzw. verwandten Bausteinen bei.¹⁰⁶

Die metallbasierten Lösungsmittel sind in Tab. 3.2-2 zusammengefaßt.

Tab. 3.2-2: Metallbasierte Lösungsmittel für Cellulose

System	Beispiele
koordinierend	Cu-NH ₃ (Cuoxam), Cu-en, Cu-pt, Cd-tren, Ni-tren, Pd-en
nichtkoordinierend	Cd-en (Cadoxen), Co-en, Ni-NH ₃ , Ni-en, Zn-en
andere	Fe-tart (FeTNa)

Ligandenbezeichnung nach Klüfers¹⁰⁶: en = Ethylendiamin tren = Tris-(2-aminoethyl)amin
 pt = 1,3-Propylendiamin tart = Tartrat

Weitere Vertreter nichtderivatisierender Lösungsmittel sind:

- organische Lösungsmittel mit und ohne Salzzusatz
- konzentrierte wäßrige Salzlösungen
- organische und anorganische Schmelzen.

Um die Vielfalt der möglichen Lösungsmittel zu zeigen, seien auch Mischungen von flüssigem Ammoniak mit Salzen erwähnt. NH₃ unter Zusatz von z. B. NH₄SCN, NaSCN, NaNO₃, NaI, NH₄I, (CH₃CH₂)₄NBr ist ebenso in der Lage, Cellulose mit geringem DP zu lösen.^{107,108} Weiterhin zählt wasserfreies Hydrazin zu den Celluloselösungsmitteln.¹⁰⁹

Aus experimenteller Sicht ist die Gruppe organischer Lösungsmittel (Tab. 3.2-3) interessant, um beispielsweise Derivatisierungsreaktionen in homogener Phase zu ermöglichen.

¹⁰⁶ Kettenbach, G., Klüfers, P., Mayer, P., *Macromol. Symp.* **1997**, 120, 291

¹⁰⁷ Scherer, P. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 4009

¹⁰⁸ Hudson, S. M., Cuculo, J. A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 3469

¹⁰⁹ Philpp, B., *Polymer News* **1990**, 15, 170

Tab. 3.2-3: Organische Lösungsmittel mit und ohne Salzzusatz

Lösungsmittel	System
ohne Zusatz	Tetraalkylammoniumhydroxide ⁹⁶ (z. B. Diethyldibenzylammoniumhydroxid)
	N-Oxide tertiärer Amine ¹¹⁰ (z. B. Triethylamin-N-oxid, N,N-Dicyclohexylmethylamin-N-oxid)
	aliphatische Amine/DMSO und/oder SO ₂ (z. B. Methylamin/DMSO, Ethylendiamin/ SO ₂ /DMSO) ¹⁰⁷
mit Zusatz	DMSO/Salz ⁹⁶ (z. B. DMSO/KSCN, DMSO/NaBr/NH ₃ , DMSO/Tetraalkylammoniumhalogenide)
	DMAc/LiCl ¹¹¹
	N-Methylpyrrolidon/LiCl ⁹⁶
	Pyridin/LiCl ⁹⁶
	Lösungsmittel/NH ₃ /Salz ¹¹² (z. B. DMSO Formamid/NaBr/NH ₃)

3.2.2.3. Salz-Wasser-Systeme

Aufgrund der zentralen Rolle der Salz-Wasser-Systeme für die vorliegende Arbeit, sollen diese ebenfalls nichtderivatisierenden Quellungs- bzw. Lösungsmittel getrennt diskutiert werden.

Die Quell- und Lösekraft von wäßrigen Lösungen anorganischer Salze bezüglich Cellulose wurde schon vor vielen Jahren erkannt. Von Weimarn teilte 1912 mit, Cellulose sei in praktisch allen Lösungen von Neutralsalzen mehr oder weniger löslich.¹¹³ Danach erschien eine Reihe von Arbeiten mit widersprüchlichen Ergebnissen.^{114,115} Eine Übersichtsarbeit erschien 1966 von Warwicker und Mitarbeitern.¹⁰⁴ Die Lösekraft ist laut verschiedener Autoren abhängig vom Hydratationszustand der Ionen und folgt der bekannten lyotropen

¹¹⁰ Kabrelian, V., Berger, W., Schmidt, H., Philipp, B., *Z. Chem.* **1990**, 30

¹¹¹ McCormick, C. L., Lichatowich, D. K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1979**, 17, 479

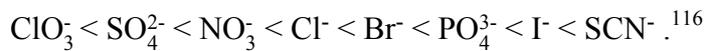
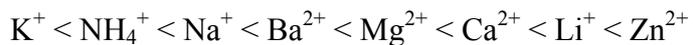
¹¹² Schleicher, H., Linow, K., Schubert, K., *Faserforsch. Textiltech.* **1972**, 23, 335

¹¹³ Von Weimarn, P., *Koll. Zeitschr.* **1912**, 11, 41

¹¹⁴ Herzog, R. O., Beck, F., *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie* **1920**, 111, 287

¹¹⁵ Haller, *Kleptzigs Textil-Zeitschrift* **1941**, 22, 645

Reihe. So wurde eine Zunahme der Löse- bzw. Quellfähigkeit für Cellulose in Abhängigkeit von den Kationen und Anionen wie folgt beschrieben:



Dieser Regel folgend sollte Cellulose in $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ -Lösungen gut löslich sein, jedoch wurde in diesem System nur eine schwache Quellung beobachtet.⁷⁵

Katz et al. beschrieben die Quellung bzw. das Lösen von Cellulose in konzentrierten Lösungen von LiSCN und $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, wobei nur voraktivierte Cellulose löslich war. Die Cellulosen wurden hinsichtlich des DP nicht charakterisiert.¹¹⁰ Detailliertere Angaben über die Löslichkeit von Cellulose in $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Lösungen machten Kuga 1980 bzw. Hattori et al. 1998, wobei eine Löslichkeit bei Konzentrationen zwischen 55 und 59 Ma-% $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ bei Temperaturen von 120-140 °C unter drastischer Verringerung des Polymerisationsgrades beobachtet wurde.^{117,118} In weiteren Artikeln postulieren Hattori et al. Basierend auf DSC- und IR-Untersuchungen die Bildung eines Fünfring-Komplexes zwischen Cellulose und Calciumthiocyanat-Hydrat, welcher sowohl das Ringsauerstoffatom als auch die Hydroxylgruppe am C-6-Atom einschließt. Die abgebildeten NMR-Spektren und Diffraktogramme belegen jedoch die mit dem Lösen einhergehende Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II nicht eindeutig.^{119,120}

Ein weiteres System, welches als Celluloselösungs- oder auch Quellungsmittel beschrieben wird, ist ZnCl_2 /Wasser. Auch hierbei differieren die Angaben über die Reaktionsbedingungen recht stark. Ende des 19. bzw. Anfang des 20. Jh. wurden mehrere Verfahren zur Fasergewinnung auf Grundlage von Zinkchloridlösungen patentiert, wozu keine detaillierten Angaben vorliegen. Letters beschrieb die Löslichkeit von Cellulose in Zinkchlorid unter Zusatz anderer Chloride.¹²¹ Berger vergleicht alternative Verfahren zur Celluloselösung und –verformung unter Einbeziehung eines ZnCl_2 -Verfahrens, welches sich gegenüber anderen Verfahren wegen schlecht reproduzierbarer Fasereigenschaften nicht durchsetzen konnte. Außerdem konnte eine Celluloselöslichkeit nur bei Vorquellung der Cellulose sowie Zusatz anderer Salze erreicht werden.¹²²

Als Celluloselösungsmittel sind nur sehr wenige Schmelzen bekannt. Vor ca. 20 Jahren erlangten N-Oxide erneut Bedeutung als Lösungsmittel für Cellulose. Zur Faserherstellung

¹¹⁶ Katz, J. R., Derksen, J. C., *Rec. Trav. Chim.* **1931**, 50, 149

¹¹⁷ Kuga, S., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 77, 413

¹¹⁸ Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., *Polym. J.* **1998**, 30, 37

¹¹⁹ Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., *Polym. J.* **1998**, 30, 43

¹²⁰ Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., *Polym. J.* **1998**, 30, 49

¹²¹ Letters, K., *Kolloidzeitschrift* **1932**, LVIII, 229

¹²² Berger, W., *Lenzinger Berichte* **1994**, 9, 11

wird seitdem die organische Hydratschmelze von NMMNO•H₂O (N-Methylmorpholin-N-oxid-monohydrat) mit einem Schmelzpunkt von 75 °C eingesetzt. Im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren der Celluloseverarbeitung zeichnet sich dieses Verfahren durch bessere Umweltverträglichkeit aus. Es ist möglich, Cellulose mit hohem DP zu lösen. Das Schmelzsystem ist in verschiedenen Verhältnissen mit organischen Lösungsmitteln wie DMSO und DMF verdünnbar.^{123,124} Nachteilig ist die leichte Zersetzbarkeit des Systems, weshalb immer Stabilisatoren verwendet werden müssen. Da das Verfahren empfindlich auf Verunreinigungen der Cellulosen reagiert, ist der Einsatz reiner Cellulosen erforderlich.

Ein weiteres, zu den Schmelzen zählendes Lösungsmittel für Cellulose stellt N-Ethylpyridiniumchlorid dar.¹²⁵

Während zu Lösungen anorganischer Salze recht umfangreiche Untersuchungen vorliegen, wurden anorganische Schmelzen als Celluloselösungsmittel nur von Lukanoff et al.¹²⁶ und später von Fischer et al.^{64,127} untersucht. Lukanoff et al. beschrieben 1983 verschiedene Thiocyanatlösungen und -schmelzen bezüglich ihrer Lösefähigkeit für Cellulose. Es wurde eine Lösewirkung von LiSCN•2,5H₂O, Ca(SCN)₂+H₂O und NaSCN/KSCN/Ca(SCN)₂ beobachtet, jedoch wurde größtenteils Cellulose mit geringem DP oder Ammoniakvoraktivierung eingesetzt. Um die Lösewirkung zu erreichen, kamen Zusätze von organischen Lösungsmitteln wie DMSO oder Formaldehyd zur Anwendung. Im letzten Fall beruht dann die Lösewirkung auf einer Derivatisierung.

Fischer et al. untersuchten die Lösefähigkeit von lithiumhaltigen Salzhydratschmelzen gegenüber Cellulosen mit $756 \leq DP \leq 1620$. Eine lösende Wirkung wurde bei den Schmelzen LiClO₄•3H₂O und LiI•2H₂O gefunden. Die Hydratschmelzen von Lithiumacetat und Lithiumnitrat lösten Cellulose nicht. Weiterhin wurden Mischungen von LiClO₄•3H₂O mit MgCl₂•6H₂O bzw. Mg(ClO₄)₂•6H₂O vorgestellt, die Cellulose auflösen können. Die Gründe für das beschriebene Löseverhalten wurden jedoch nur ansatzweise.^{2,127}

¹²³ Kabrelian, V., Berger, W., Keck, M., Philipp, B., *Acta Polym.* **1988**, *39*, 710

¹²⁴ Kabrelian, V., Berger, W., Keck, M., Philipp, B., *Acta Polym.* **1989**, *40*, 351

¹²⁵ Husemann, E., Siefert, E., *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, *128*, 288

¹²⁶ Lukanoff, B., Schleicher, H., Philipp, B., *Cellul. Chem. Technol.* **1983**, *17*, 593

¹²⁷ Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., *Cellulose* 1999, *6*, 213-219

3.2.3. Lösungszustand und Lösemechanismen

3.2.3.1. Löslichkeit – Lösbarkeit

Der Begriff Löslichkeit ist definiert als die maximale Menge eines Stoffes, welche das jeweilige Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, d. h. als Anteil des gelösten Stoffes in einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung. Dabei herrscht in der gesättigten Lösung stets ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Lösen und Kristallisieren. Die Löslichkeit entspricht der Sättigungskonzentration. Quantifizierbar ist diese Größe über die thermodynamische Löslichkeitskonstante.

Der Begriff „Lösbarkeit“ ist keine thermodynamisch definierte Größe und beschreibt allgemein die Fähigkeit eines Lösungsmittels, einen Stoff aufzulösen ohne daß Gleichgewichtszustände erreicht werden müssen. In der Literatur sind Überschneidungen der Begriffe zu finden.

Im Falle von Cellulose wird üblicherweise von Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gesprochen, obwohl es aufgrund struktureller Aspekte nicht möglich ist, Löslichkeitskoeffizienten oder Sättigungskonzentrationen anzugeben. Deshalb soll an dieser Stelle festgelegt werden, daß der Begriff „Löslichkeit“ in dieser Arbeit im Sinne von Lösbarkeit verwendet wird.

3.2.3.2. Lösungszustand

Obwohl Polymerlösungen schon sehr lange Gegenstand der Forschung sind, wurden die auftretenden Phänomene trotz theoretischer Fortschritte bisher nicht vollständig aufgeklärt. Die Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel gestaltet sich schwieriger als in Lösungen niedermolekularer Substanzen, da zusätzliche Einflußfaktoren, wie die unterschiedlichen Größen (Kettenlänge), Formen und die veränderliche Gestalt der Makromoleküle berücksichtigt werden müssen. Bei den meisten Celluloselösungen handelt es sich nicht um molekular disperse Lösungen. Cellulose liegt in aggregierter Form vor.

Beim Lösen von Cellulose, aber auch bei anderen Polysacchariden, werden die im festen Zustand gebildeten Überstrukturen teilweise zerstört. Es ist aber nur in wenigen Fällen möglich, molekulare Lösungen zu erhalten. Teile der Festkörperstrukturen bleiben in Form der Fransenmicellen in Lösung erhalten. Diese können sich bei Temperaturenniedrigung oder Konzentrationserhöhung des Polysaccharides reversibel zu Gelen zusammenlagern. Diese

Aggregatbildung kann mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht werden. Durch die Auswertung entsprechender Lichtstreuexperimente ist es möglich, auf die Form und Größe der aggregierten Partikel zu schließen. Burchard und Mitarbeiter trugen entscheidend zur Aufklärung des Lösungszustandes der Cellulose in verschiedenen Lösungsmitteln bei. Das Modell der Fransenmicelle wurde bereits in Abb. 3.1-6 gezeigt.¹²⁸ Eine Zusammenfassung der auftretenden Lösungszustände zeigt Abb. 3.2-1.

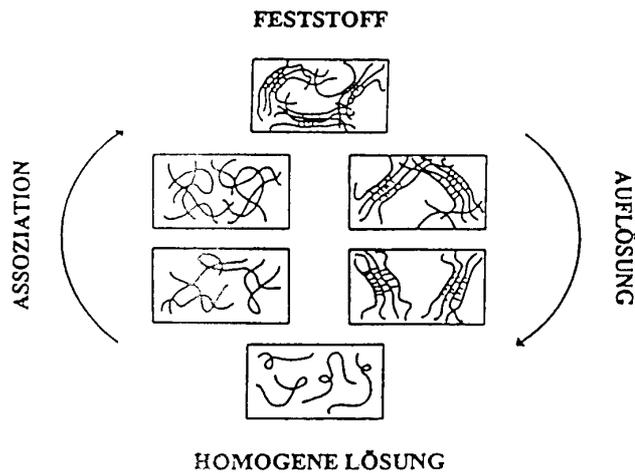


Abb. 3.2-1: Lösungszustände von Cellulose nach Schurz/ Burchard¹²⁹

Morgenstern und Röder führten Untersuchungen mit dem Lösungsmittel NMMNO durch. In diesem Lösungsmittel liegt Cellulose aggregiert vor, wobei Aggregationszahlen (Anzahl der Celluloseketten im detektierten Partikel) zwischen 236 und 1380 gefunden wurden.^{130,131} Burchard beschreibt deutlich geringere Aggregationszahlen.¹³² Lichtstreuuntersuchungen von Radosta et al. in Lösungsmittelgemischen ergaben mit denen von Burchard vergleichbare Ergebnisse.¹³³

¹²⁸ Burchard, W., *Das Papier* **1994**, 12, 755

¹²⁹ Burchard, W., 2. Workshop des Schwerpunktprogrammes der DFG „Cellulose in Lösung“, Breisach **1997**, Titelblatt des Tagungsbandes

¹³⁰ Morgenstern, B., Röder, T., *Das Papier* **1998**, 12, 713

¹³¹ Röder, T., *Dissertation TU Dresden* **1998**

¹³² Schulz, L., Burchard, W., Dönges, R., *ACS Symp. Ser.* **1998**, 218, 688

¹³³ Radosta, S., Drechsler, U., Vorweg, W., Loth, F., *Das Papier* **1998**, 12, 718

3.2.3.3. Lösemechanismen

Der Vorgang des Lösens von Cellulose kann formal in folgende Schritte unterteilt werden:

1. Transport des Lösungsmittels zum Polymer durch Diffusion durch das Porensystem
2. Aufbrechen der interfibrillären und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen
3. Solvatation
4. Auseinanderdiffundieren der verschiedenen Struktureinheiten.

Für aprotische Lösungsmittel diskutiert man drei Modelle, wobei nur nebenvalente Wechselwirkungen berücksichtigt werden:

- Säure-Base-Konzept
- Elektronen-Donor-Akzeptor-Konzept (EDA)
- Konzept kryptoionischer Wasserstoffbrückenkomplexe.

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cellulose und dem Lösungsmittel können nach der Säure-Base-Definition von Brönstedt behandelt werden, da der Polyalkohol Cellulose je nach Umgebung saure bzw. basische Eigenschaften aufweisen kann. Die Hydroxylgruppen wirken in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sowohl als Protonendonator (Säure) als auch als Protonenakzeptor (Base), die acetalischen Sauerstoffatome hingegen nur als Protonenakzeptor. Eine Diskussion auf der Grundlage der Säure-Base-Definition nach Lewis ist ebenfalls möglich, wobei Wasserstoffatome Elektronenakzeptoren und Sauerstoffatome Elektronendonatoren sind. (EDA-Konzept)

Das EDA-Konzept setzt eine gewisse Polarität des Lösungsmittels voraus, da die lösewirksamen Bestandteile an den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der Hydroxylgruppen, den Ringsauerstoffatomen und den Brückensauerstoffatomen angreifen. Das Entstehen von solvatisierten EDA-Komplexen setzt voraus, daß die Komponenten des Lösungsmittels selbst als Elektronenakzeptor bzw. –donor wirken können. Philipp et al. faßten dies, wie in Abb. 3.2-2 dargestellt, zusammen.¹³⁴

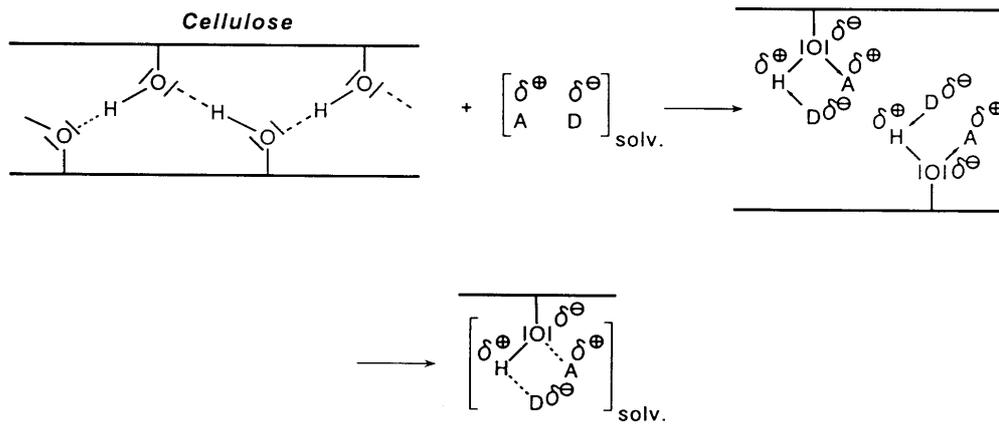
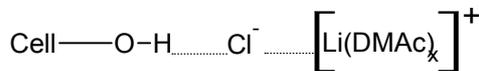
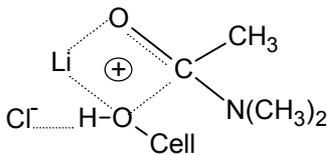


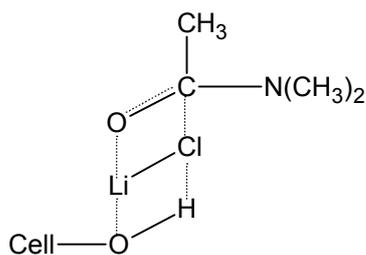
Abb. 3.2-2: Schematische EDA-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und nichtderivatisierenden Lösungsmitteln¹³⁴



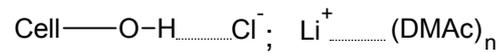
Mc Cormick



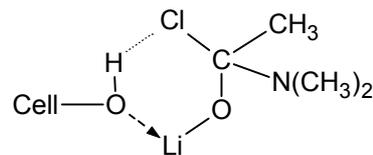
El-Kafrawy



Vincendon



Berger



Herlinger

Abb. 3.2-3: Modelle zum Lösungsmechanismus im System DMAc/LiCl-Cellulose

Intensiv untersucht wurde das Lösungsmittelsystem DMAc/LiCl. Die Mehrzahl der Autoren wie McCormick¹³⁵, Berger¹²², El-Kafrawy¹³⁶, Herlinger¹³⁷ und Vincendon¹³⁸ plädierte für die

¹³⁴ Philipp, B., Schleicher, H., Wagenknecht, W., *Cellul. Chem. Technol.* **1978**, 12, 529

Bildung molekularer Komplexe zwischen DMAc, LiCl und der Cellulose. Eine Übersicht dieser Modellvorstellungen im genannten System zeigt

Abb. 3.2-3.

Dazu konträr äußerten sich Morgenstern et al., die stabile Komplexe zwischen DMAc und LiCl beschrieben, welche mit den Hydroxylgruppen der Cellulose wechselwirken und führten zum Beweis die Ergebnisse der ^7Li -NMR an.¹³⁹ (Abb. 3.2-4)

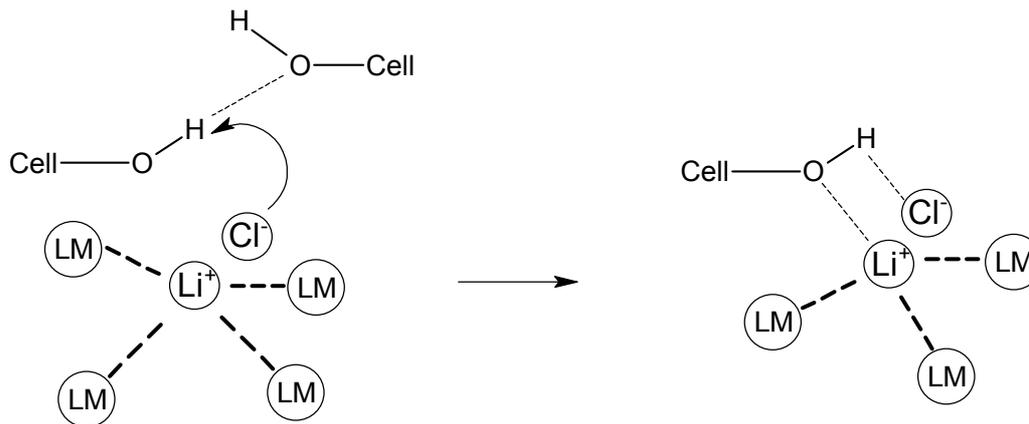


Abb. 3.2-4: Lösungsmechanismus von Cellulose in LiCl/DMAc nach Morgenstern et al.¹³⁹

Das von Berger et al. erarbeitete Konzept kryptoionischer Wasserstoffbrückenkomplexe besagt, daß durch die Kombination von Wasserstoffbrücken- und Säure-Base-Wechselwirkungen zusätzliche Bindungsenergie frei wird. Als „kryptoionisch“ bezeichnet man den Zustand eines in eine Wasserstoffbrücke integrierten Protons, welches mit zwei Protonenakzeptoren ähnlicher Affinität gekoppelt ist. Dieses Konzept stellt eine Erweiterung der beiden zuvor diskutierten Modellvorstellungen dar und dient vorwiegend zur Beschreibung von nichtderivatisierenden, sauerstoffbasischen Lösungsmittelsystemen.¹⁴⁰

Eine detaillierte Aufklärung des Lösemechanismus' von Cellulose war bisher jedoch nicht möglich.

¹³⁵ McCormick, C. L., Callais, P. A., Hutchinson Jr., B. H., *Macromolecules* **1985**, *18*, 2394

¹³⁶ El-Kafrawy, A., *Lenzinger Ber.* **1983**, *55*, 44

¹³⁷ Herlinger, H., Hengstberger, M., *Lenzinger Ber.* **1985**, *59*, 96

¹³⁸ Vincendon, M., *Macromol. Chem.* **1985**, *186*, 1787

¹³⁹ Morgenstern, B., Kammer, H. W., Berger, W., Skrabal, P., *Acta Polym.* **1992**, *43*, 356

¹⁴⁰ Berger, W., Keck, M., Philipp, B., Schleicher, H., *Lenzinger Ber.* **1985**, *59*, 88

4. Löslichkeitsuntersuchungen von Cellulose in Niedertemperatursalzschnmelzen

Für die Untersuchungen zum Löseverhalten von Cellulose in Salzschnmelzen wurden sowohl wasserfreie als auch wasserhaltige Schnmelzen ausgewählt. Ein wesentliches Auswahlkriterium war dabei der Schnmelzpunkt der Salze bzw. der Salzgemische unter Einbeziehung von Phasendiagrammen, der bei maximal 150 °C liegen sollte, um eine thermische Zersetzung der Cellulose zu vermeiden.

4.1. Wasserfreie Schnmelzen

Anorganische Salze ohne Kristallwasser schnmelzen bekanntlich bei sehr hohen und dadurch für Löslichkeitsversuche mit natürlichen Polymeren ungeeigneten Temperaturen. Eine Möglichkeit, den Schnmelzpunkt zu erniedrigen, besteht in der Verwendung eutektischer Salzmischungen.

Wie im Kapitel 3 beschrieben, gibt es Angaben zur Löslichkeit von Cellulose in Thiocyanatlösungen und –schnmelzen. Diese Fakten und die theoretische Vorstellung, daß kleine harte Kationen in Kombination mit weichen polarisierbaren Anionen eine bessere Löslichkeit für Cellulose bewirken sollen, waren Anlaß zur gezielten Erforschung von Thiocyanatschnmelzen mit möglichst niedrigen Schnmelzpunkten.

Die Schnmelztemperaturen der reinen Salze NaSCN und KSCN liegen oberhalb 150 °C (Tab. 2.1-1), weshalb für die Löslichkeitsuntersuchungen auf die eutektische Mischung beider Salze zurückgegriffen wurde. Es differieren sowohl die Angaben zur eutektischen Temperatur, als auch die in der Literatur aufgeführte Zusammensetzung der eutektischen Mischung. Daher wurde für die Versuche verwendete molare Verhältnis beider Salze (NaSCN/ KSCN = 26,3/ 73,7 %) der Schnmelzpunkt mittels DSC-Messungen bestimmt. Die eutektische Temperatur lag bei 131,3 °C (T_{\max}).

Cellulose (e-beam) löste sich in diesem System nicht. Da nur eine sehr geringe Quellung festgestellt werden konnte, wurden dazu keine weiteren Experimente durchgeführt.

Weiterhin wurde eine Nitratschnmelze der Zusammensetzung $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3$ (58/14/28 %) auf ihre Cellulose-Lösefähigkeit geprüft. Trotz der relativ niedrigen Schnmelztemperatur (110 °C) zersetzte sich die Cellulose in der Schnmelze.

Im System $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ (64/36 %), Schmelztemperatur 138 °C, wurde ebenfalls Zersetzung der Cellulose beobachtet.

4.2. Salzhydratschnelzen

Eine Einteilung dieser Schmelzsysteme ist in vielerlei Hinsicht denkbar- nach der chemischen Zusammensetzung (Art der Kationen und Anionen), nach dem Wassergehalt, der Schmelztemperatur oder auch danach, ob es sich um ein geschmolzenes Salzgemisch oder eine reine Salzschnelze handelt. Sinnvoll erscheint auch eine Unterteilung der Schnelzen nach der visuell beobachteten Wechselwirkung mit der Cellulose. Daraus ergeben sich fünf Gruppen:

- keine Wirkung
- feine Verteilung
- Quellung
- Lösung
- Zersetzung.

„Keine Wirkung“ bedeutet keinerlei sichtbare Veränderung der Cellulose in der Schnelze, eine „feine Verteilung“ erfolgt durch die Auftrennung der Agglomerate der faserartigen Partikel. Quillt die Cellulose, ist eine deutliche Volumenzunahme zu beobachten, was teilweise zu einem transparenten, gelartigen Zustand führt. Von einer „Lösung“ soll immer dann gesprochen werden, wenn nach der Cellulosezugabe eine transparente, faserfreie Schnelzmischung resultiert. Die Zersetzung der Cellulose, begleitet vom typischen Karamelgeruch, geht einher mit der farblichen Veränderung bis hin zur Schwarzfärbung

Es wurden eine Vielzahl von Versuchen zum Verhalten der Schnelzen gegenüber Cellulose durchgeführt. Im folgenden sollen die Ergebnisse in Form der Zuordnung zu den genannten Gruppen zusammengefaßt und diskutiert werden (siehe auch Abb. 4.2-1).

Die folgenden Salze bzw. Mischungen konnten bis zu einer Temperatur von 150 °C nicht in eine klare Schnelze überführt werden: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{S}$, Tri-Lithiumcitrat-Tetrahydrat und o-Borsäure. Gründe dafür waren entweder ein inkongruentes Schnelzverhalten, zu hohe Schnelzpunkte oder die Unmischbarkeit der Komponenten. Auf Experimente dieser Substanzen mit Cellulose wurde deshalb verzichtet.

Die Zersetzung der Cellulose wurde in den folgenden Schnelzen beobachtet: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ und

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Vertreter der Gruppen „Quellung“, „Lösung“ und „keine Wirkung“ sind in Abb. 4.2-1 zusammengestellt.

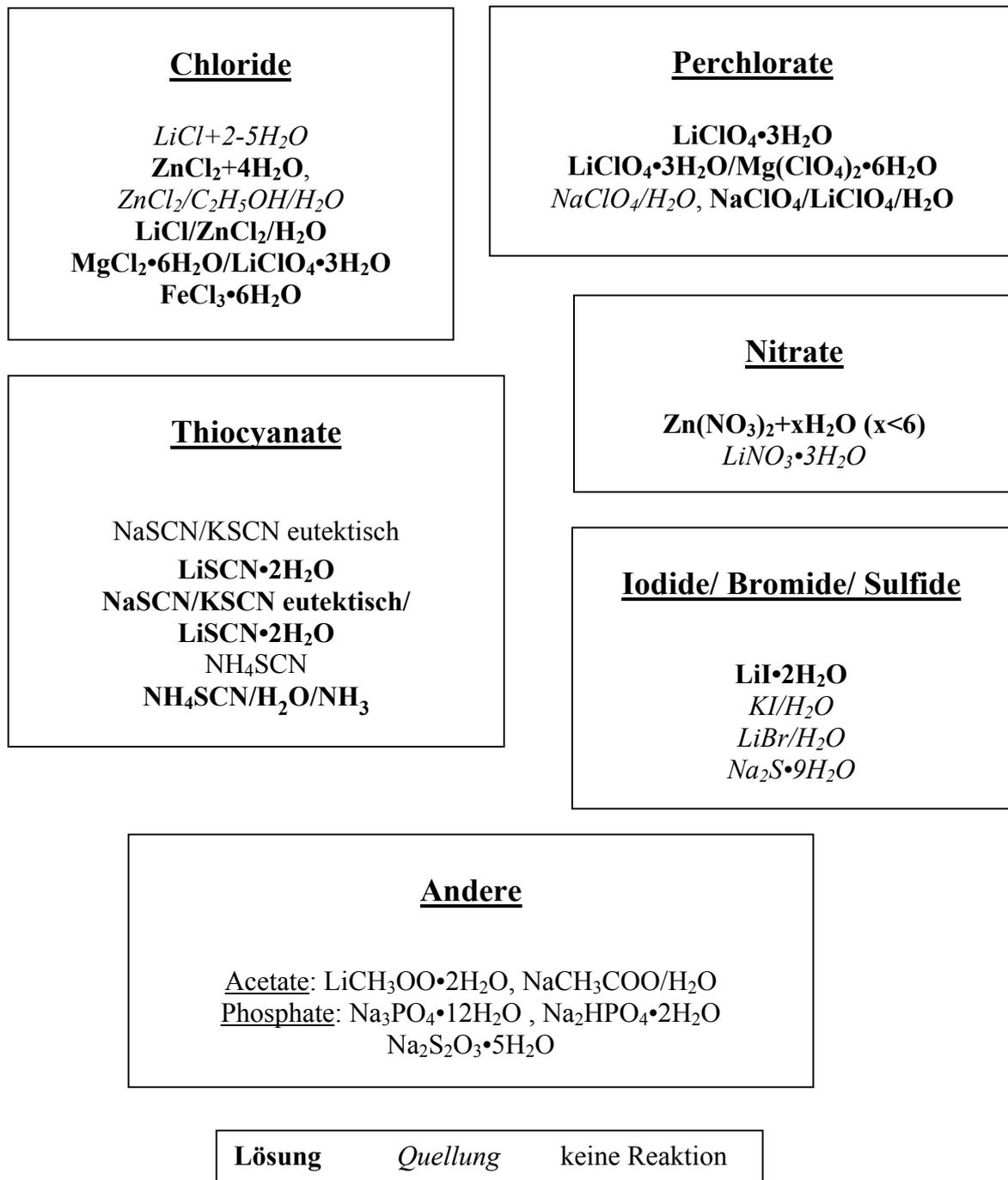


Abb. 4.2-1: Gruppenzuordnung ausgewählter Schmelzen bezüglich des Verhaltens gegenüber Cellulose

Die Gruppe der Schmelzen, die Cellulose nur fein verteilen, wurde ausgeklammert, da es meist schlecht möglich ist, eine Verteilung von einer leichten Quellung bzw. keiner Reaktion

zu unterscheiden. Da sich das hauptsächliche Interesse auf die Schmelzen konzentrierte, die Cellulose lösen oder als Vorstufe dazu stark quellen, wurde auf die weitere Unterteilung der anderen Gruppen verzichtet. Ein Vertreter für die Gruppe der Verteilung ist z. B. Natriumacetat-trihydrat.

Aus dem breiten Spektrum der getesteten Schmelzen wurden für detailliertere Untersuchungen mehrere Beispielsysteme gewählt, die nachfolgend vorgestellt und diskutiert werden. Aus diesen Systemen konnte die Cellulose nach den Löslichkeitsexperimenten regeneriert und mittels verschiedener analytischer Methoden umfassend charakterisiert werden.

Die ausführlichere Darstellung der Schmelzsysteme, die nachfolgend beschrieben werden sollen, erfolgt nach der Art des Anions geordnet.

4.2.1. Thiocyanate

Da bekannt ist, daß reine LiSCN-Hydratschmelzen und Lösungen anderer Thiocyanate Cellulose unter bestimmten Bedingungen (Voraktivierung und/oder geringer DP der Cellulose) lösen, wurden Löseversuche in wasserhaltigen Thiocyanat-Schmelzmischungen, einer Kombination der eutektischen Mischung von NaSCN und KSCN mit LiSCN•2H₂O, durchgeführt.

Dabei wurden verschiedene experimentelle Parameter wie die Reaktionstemperatur und -zeit, der LiSCN-Anteil der Schmelze sowie der Wassergehalt variiert und deren Einfluß auf die Cellulose-Lösefähigkeit untersucht. Die Auswirkung des Polymerisationsgrades der Cellulose auf die Löslichkeit wurde ebenfalls geprüft.

Zur Ermittlung der Schmelztemperaturen der Mischungen der Thiocyanate wurden DSC-Messungen durchgeführt. Die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von der LiSCN•2H₂O-Konzentration zeigte die zu erwartende Schmelzpunktniedrigung. So ergab die Zugabe von 50 Ma-% LiSCN•2H₂O ($T_S = 48,7\text{ °C}$) zur eutektischen Mischung von NaSCN und KSCN ($T_S = 131,3\text{ °C}$) eine Schmelztemperatur von $T_S = 90,5\text{ °C}$. Die Arbeitstemperatur für die Löslichkeitsversuche mußte wegen der durch die Cellulosezugabe bedingten Viskositätszunahme der Mischung höher gewählt werden. Die Viskosität selbst wurde nicht gemessen. Als Kriterium diente die Durchmischbarkeit durch Rühren mittels Magnetrührer, was bei Temperaturen zwischen 130 und 140 °C gewährleistet war. Tab. 4.2-1 gibt eine Übersicht der mit nicht chemisch vorbehandelter elektronenbestrahlter Cellulose (e-beam) durchgeführten

Experimente unter Verwendung der im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsanordnung mit Magnetrihrer.

Tab. 4.2-1: L6slichkeitsversuche im System NaSCN/KSCN (eutektisch)-LiSCN•2H₂O

Nr.	LiSCN•2H ₂ O- Anteil in Ma-%	Cellulosemenge in Ma-%	Temperatur in °C	Versuchsdauer in min	Beobachtung
T1	10	1	140	15	Cellulose gel6st
T2	10	1	140	30	Cellulose gel6st
T3	10	1	140	60	Cellulose gel6st
T4	10	1	140	120	Cellulose gel6st
T5	20	2	135	60	Cellulose gel6st*
T6	50	3	140	45	Cellulose gel6st
T7	50	3	140	60	Cellulose gel6st
T8	10	1 (feucht ^{**})	140	120	Cellulose gequollen

*leichte Braunf6rbung der Schmelze, **mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet

Schon bei Zugabe von 10 Ma-% an LiSCN•2H₂O l6ste sich die Cellulose innerhalb von nur 10 min auf. Als Ergebnis wurde eine klare Schmelzmischung erhalten.

Mit steigendem Anteil an LiSCN•2H₂O war eine bessere L6sef6higkeit der Schmelzmischung zu erwarten, da das Hydrat als L6sungsmittel bekannt war. Die Experimente T3, T5 und T7 (Variation des Lithiumthiocyanat-Gehaltes von 10 bis 50 Ma-%) zeigten eine Zunahme der L6slichkeit von einem auf drei Masseprozent Cellulose bei konstanter L6sedauer von 60 Minuten.

Da das L6sen der Cellulose mit einem starken Viskosit6tsanstieg einher ging, sind Aussagen zur maximalen L6slichkeit der Cellulose jeweils nur f6r die verwendeten R6hrbedingungen g6ltig. Der Wert von 3 Ma-% entspricht somit dem maximal zu l6senden Celluloseanteil unter Verwendung eines Magnetrihrers ohne Scherwirkung.

Eine bessere Durchmischung der Cellulose-Schmelzmischung konnte bei allen verwendeten Schmelzen durch die Nutzung eines KPG-Blattrihrers erreicht werden. Auf diese Weise war es m6glich, 5 Ma-% Cellulose unter analogen Bedingungen zu Versuch T6 zu l6sen.

Entsprechend der vier Teilschritte des L6semechanismus wurde w6hrend der L6seversuche folgendes beobachtet:

1. Nach Zugabe der Cellulose zu der entsprechenden Schmelzmischung wurde zuerst eine Art Suspension gebildet, wobei sich die schlechte Benetzbarkeit der Cellulose als Problem herausstellte. (Transport des Lösungsmittels zum Polymer durch das Porensystem)
- 2./3. Nachdem die Cellulose benetzt war, begann diese zu quellen. War dies erfolgt, begann die Lösung der Cellulose unter Zunahme der Viskosität und teilweiser Bildung eines thixotropen Gels. (Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen und Solvation)
4. Nach einigen Minuten sank die Viskosität bei weiterem Rühren dann wieder ab. Die in Tab. 4.2-1 angegebenen Lösezeiten beziehen sich auf den Zeitpunkt der Viskositätsabnahme. (Auseinanderdiffundieren der einzelnen Strukturen)

Um die Benetzungseigenschaften zu verbessern, wurde die Cellulose beim Versuch T8 (Tab. 4.2-1) angefeuchtet, was eine schnellere Verteilung in der Schmelze zur Folge hatte. Durch das von der Befeuchtung herrührende zusätzlich Wasser wurde gleichzeitig der Wassergehalt der Schmelze erhöht. Dies führte beim Versuch T8 nur zu einer Quellung, das Auflösen der Cellulose wurde nicht beobachtet.

Daraus folgt, daß der Wassergehalt der Schmelze und der Cellulose eine entscheidende Rolle für das Löseverhalten spielt. Die Löslichkeit der Cellulose in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schmelze wird im Laufe der Arbeit noch ausführlich diskutiert.

Bei den Löslichkeitsexperimenten im System NaSCN-KSCN-LiSCN-H₂O wurde stets eine leichte Verfärbung der Schmelzen beobachtet. Diese gibt einen Hinweis auf anfängliche Zersetzung der Cellulose oder der Schmelzkomponenten. Eine leichte Färbung wurde jedoch sofort nach der Cellulosezugabe beobachtet, die damit nicht zu erklären ist. Eine Zersetzung der Thiocyanat-Schnmelzen in größerem Ausmaß konnte ausgeschlossen werden, da die Regenerierung der Salze und ein erneutes Lösen von Cellulose möglich waren. Dafür wurde die ausgewaschene Salzmischung T1 zurückgewonnen und getrocknet. Nach Bestimmung und genauer Einstellung des Wassergehaltes der Ausgangsmischung wurde diese erneut aufgeschmolzen und analog T1 mit Cellulose versetzt. Diese löste sich unter gleichen Bedingungen auf.

Trotz schlechter Benetzbarkeit löste sich die Cellulose innerhalb von 15 Minuten. Daher dienten die Versuche mit verschiedener Versuchsdauer nur der Herstellung und anschließenden Charakterisierung der regenerierten Celluloseproben sowie der Untersuchung des Einflusses der Verweildauer in der Schmelze auf die Produkteigenschaften (siehe Kapitel 6).

Um die Lösekraft der Thiocyanat-Schnmelzen gegenüber Cellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades (Tab. 4.2-2) zu prüfen, wurden Versuche mit unbehandelter Cellulose 166 (dissolving pulp) ①, zwei elektronenbestrahlten Cellulosen (e-beam ②, e-beam2 ③), Buckeye-Cellulose ④ und mit einer handelsüblichen mikrokristallinen Cellulose (Avicel® PH-101)⑤ durchgeführt. Diese Experimente erfolgten analog Versuch T1.

Tab. 4.2-2: Polymerisationsgrade der verwendeten Cellulosen

Cellulose	166 ①	e-beam ②	e-beam2 ③	Buckeye ④	Avicel (Fluka) ⑤
DP	1511	756	397	ca. 500	ca. 300
	lt. MMV	lt. MMV	lt. MMV	(Cuoxam, Teltow)	lt. Hersteller

MMV.....Molmassenverteilung

Während sich die Proben ① bis ④ unter gleichen Bedingungen innerhalb weniger Minuten lösten, konnte bei Probe ⑤ nur ein unvollständiges Lösen beobachtet werden. Signifikante Unterschiede in den Lösezeiten gab es nicht. Die Konsistenz der entstandenen Lösungen unterschied sich kaum. Erwartungsgemäß hatte die Lösung der Cellulose mit dem kleinsten DP-Wert die geringste Viskosität. Die maximal lösliche Cellulosemenge der Cellulosen ①, ② und ④ betrug wiederum 3 Ma-%. Von der stärker abgebauten Cellulose ③ konnten 4 Ma-% gelöst werden. Somit gaben auch diese Experimente den Hinweis, daß die Löslichkeit durch die Viskosität begrenzt wird und nicht durch die Lösekraft des Schmelzsystems.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die durch Wiederholungsversuche geprüft wurde, ist sehr gut.

4.2.2. Perchlorate

4.2.2.1. Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Wie erste Versuche in der Arbeitsgruppe zeigten, eignet sich $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als neues Celluloselösungsmittel. Die Eigenschaften der Schmelze unterschieden sich im Vergleich zu den vorher beschriebenen Thiocyanat-Schnmelzen. Die Perchlorate neigten nicht wie die Thiocyanat-Mischungen zur Unterkühlung. Es konnte daher nicht nur wegen der Viskositätsprobleme, sondern auch wegen der spontanen Kristallisation der Schmelze nicht bei 97 °C (Schmelzpunkt) gearbeitet werden. Die Arbeitstemperatur für alle Versuche mit $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde zwischen 105 °C und 110 °C festgelegt.

Außer dem Temperatureinfluß wurden weiterhin die Auswirkungen der Versuchsdauer, des Wassergehaltes der Schmelze und die Art und Herkunft der Ausgangscellulosen auf die Lösewirkung der Schmelzen bezüglich Cellulose untersucht (Tab. 4.2-3).

Nach Abschluß dieser Experimente wurden die Untersuchungen auf andere Perchlorat-Schnmelzen ausgedehnt und auch in Perchloratmischungen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bzw. NaClO_4 gearbeitet.

Die Experimente mit unterschiedlichen Cellulosen in der Lithiumperchlorat-Schnmelze verliefen analog der Versuche im Thiocyanatsystem. Auf Untersuchungen mit mikrokristalliner Cellulose wurde in diesem Fall aufgrund der schlechten Reaktivität in den Schnmelzen verzichtet. Dafür wurde die Versuchsreihe um eine in der Schnmelze abgebaute Cellulose (Vorschrift im Experimentellen Teil) und zwei Bakteriencellulosen erweitert. Diese standen nur in sehr geringer Menge zur Verfügung, so daß keine umfangreiche Charakterisierung möglich war. In Tab. 4.2-3 sind die Versuche mit den verwendeten Cellulosen zusammengefaßt: Cellulose 166 (dissolving pulp) ①, zwei elektronenbestrahlte Cellulosen (e-beam ②, e-beam2 ③), Buckeye-Cellulose ④, Bakteriencellulose ⑥ und in der Schnmelze abgebaute Cellulose ⑦. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Magnetrührer verwendet.

Tab. 4.2-3: Löslichkeitsversuche im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Nr.	Cellulose- typ	Cellulose- menge/ Ma-%	Temperatur/ °C	Versuchsdauer/ min	Beobachtung
P1	①	3	110	120	Cellulose gelöst
P2	②	3	100	60	Cellulose gelöst
P3	②	3	110	30	Cellulose gelöst
P4	③	4	100	90	Cellulose gelöst
P5	③	4	105	150	Cellulose gelöst in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$
P6	③	4	110	45	Cellulose gelöst
P7	④	3	110	240	Cellulose gelöst
P8	④	5	110	240	Cellulose gelöst mit KPG-Rührer
P9	⑥	0,3	110	17 h	Cellulose gelöst
P10	⑥ ¹³ C markiert	0,2	110	28 h	keine vollständige Lösung, unendliche Quellung
P11	⑦	10	110	120	Cellulose gelöst

Das Löseverhalten der Cellulosen ① bis ④ unterschied sich wiederum nicht sehr stark, wobei auch hier der begrenzende Faktor in der hohen Viskosität bestand. Die maximale Menge, die unter Verwendung eines KPG-Rührers gelöst werden konnte, lag bei den auch im Thiocyanat-system verwendeten Cellulosen bei 5 Ma-%. Eine deutlich höhere Löslichkeit zeigte sich bei der in der Salzschnelze abgebauten Celluloseprobe (Kapitel 4.2.5). Von dieser konnten bis zu 10 Ma-% gelöst werden.

Während sich die Cellulosen des Typs „dissolving pulp“ im DP-Bereich von 500-1500 innerhalb kurzer Zeit in den Schnelzen auflösten, war das Lösen von Bakteriencellulose (vergleichsweise hoher DP und Kristallinität) weitaus schwieriger. Die Lösezeit für 0,3 Ma-% der Bakteriencellulose betrug 17 h. Die ebenfalls verwendete ^{13}C markierte Bakteriencellulose konnte nicht vollständig aufgelöst werden. Dabei wurde eine sehr starke bzw. unendliche Quellung beobachtet.

Um die Aussagen zur Lösezeit bezüglich des Systems $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}/\text{H}_2\text{O}$ vergleichbar zu machen, wurden außerdem Versuche mit 1 Ma-% Cellulose durchgeführt, welche die Lösezeiten (15 bis 20 min) bestätigten. Zusätzlich wurde getestet, ob sich die aus der Cellulose ausgewaschene Perchloratschnelze regenerieren und wiederverwenden läßt. Da $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sehr gut kristallisiert, war dies problemlos möglich.

Der Einfluß des Wassergehaltes wurde untersucht, indem zuerst zum festen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ soviel Wasser zugegeben wurde, daß die Stöchiometrie $\text{LiClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten wurde. Nach dem Aufschmelzen wurde die Cellulose zugemischt, die sich unter diesen Bedingungen nicht löste. Bei höherem Wassergehalt ist offenbar die Lösekraft der Schnelze nicht mehr gegeben. Um dies zu bestätigen, wurden weitere Versuche durchgeführt. Eine Lösung von Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde anschließend mit einer äquivalenten Menge Wasser versetzt. Dabei war letztendlich ein Ausfallen der Cellulose ($\text{LiClO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$, $x > 4$) zu beobachten. Hingegen konnte durch langsames Abdampfen des zugegebenen Wassers die Cellulose wieder in Lösung gebracht werden. Durch mehrmaliges Durchführen dieses Experiments konnte eine Reversibilität festgestellt werden.

4.2.2.2. $\text{LiClO}_4/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen

In diesem System wurden Experimente mit Mischungen aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 10 bis 50 Ma-% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ durchgeführt. Da kein Phasendiagramm dieser Mischungen aus der Literatur bekannt war, wurden zuerst Mischbarkeits- und Schnelzversuche der Einzelsalze vorgenommen. Für die anschließenden Löslichkeitsuntersuchungen konnten nur Schnelz-

mischungen bis zu 25 Ma-% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genutzt werden, da bei höherem $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Gehalten keine klare Schmelze erhalten werden konnte, d. h. die Salze nicht mischbar waren. Bei 110 °C waren bis zu 5 Ma-% Cellulose in den genannten Mischungsverhältnissen löslich. Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Lösewirkung der Schmelzmischung vom Wassergehalt erfolgten ähnlich denen im $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Gab man zu einer geschmolzenen Mischung aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 25 Ma-% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2 Ma-% Cellulose Wasser hinzu, war kurzzeitig ein lokales Ausfällen der Cellulose zu beobachten. Innerhalb weniger Minuten löste sich die Cellulose unter ständigem Rühren erneut. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch nochmals aufgeschmolzen, wobei sich die Cellulose nicht wieder löste.

Im Gegensatz zur reinen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Schmelze war es möglich, die gleiche Menge Cellulose in einer Mischung zu lösen, zu der mehr als nur 1 mol Wasser zugesetzt wurde. Unter Verwendung der Schmelze der Zusammensetzung $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 25 Ma-% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit zusätzlich bis zu 3 mol H_2O (bezogen auf $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) blieb die Cellulose gelöst. Nach dem Abkühlen und erneutem Aufschmelzen der Schmelzmischung trat eine Entmischung auf, d. h. die Cellulose konnte nicht wieder gelöst werden. Offenbar handelt es sich hier um einen kinetisch bedingten Effekt, der verhindert, daß die in der Schmelze gelöste Cellulose bei Wasserzugabe ausfällt. Bei abwechselnder Zugabe von Wasser und Cellulose, war es somit möglich, 5 Ma-% Cellulose zu lösen. Insgesamt wurden 8 mol Wasser (bezogen auf $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) zugegeben und eine Löslichkeit beobachtet.

Erfolgte die Zugabe von Wasser zur Ausgangsmischung vor der Zugabe der Cellulose, löste sich das Polymer nicht. Diese Ergebnisse sind konform mit den Aussagen zum System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Da sich Cellulose in $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Schmelzen (mit $x < 6$) zersetzte, wurde der Einfluß des $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Gehaltes und der Reaktionszeit (0,5 bis 4 Stunden) auf die Produkteigenschaften untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Kapitel 6 diskutiert. Einen Hinweis auf relativ starken Abbau der Cellulose gab die wiederum aufgetretene Braunfärbung der Schmelzmischung.

4.2.2.3. $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen

Da sich die Cellulose in $\text{NaClO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ -Schmelzen mit $1 \leq x \leq 6$ nicht löste, wurden die Versuche in diesem System analog zu den im vorangegangenen Abschnitt durchgeführt. Bei Zugabe von bis zu 30 Ma-% $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden klare Schmelzen

erhalten. Während Mischungen bis zu 8 Ma-% $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Cellulose lösten, waren die Schmelzen mit höherem $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Anteil nur in der Lage, Cellulose zu quellen.

4.2.2.4. Die Systeme $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Beide Perchlorate waren kommerziell nicht verfügbar und wurden nach der im experimentellen Teil beschriebenen Präparationsvorschrift hergestellt.

Im System $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzte sich die Cellulose sofort nach der Zugabe, unabhängig von der Reaktionstemperatur und dem Wassergehalt der Schmelze ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ getestet).

In geschmolzenem $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konnte eine Feinverteilung der Cellulose beobachtet werden. Wurde der Wassergehalt durch Verdampfen erniedrigt, quoll die Cellulose. Auch bei Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 120 °C konnte keine Lösung festgestellt werden. Beim Erreichen der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zeigte sich schon nach weniger als 30 min eine starke Braunfärbung, d. h. die Cellulose zersetzte sich.

Aufgrund der Zersetzungserscheinungen wurden in den beschriebenen Systemen keine weiteren Versuche durchgeführt.

4.2.3. Chloride

4.2.3.1. Das System $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Wie im Kapitel 2 ausgeführt, ist das System $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eingeschränkt (teils nur unter Zusatz anderer Salze) als Lösungsmittel für Cellulose in der Literatur erwähnt. Quantitative Angaben zur Lösefähigkeit und den Produkteigenschaften sind nur in geringem Maße oder gar nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde das Schmelzsystem wieder aufgegriffen und detaillierter untersucht (Tab. 4.2-4).

Tab. 4.2-4: Löslichkeitsversuche im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) bei 65 °C

Nr.	Zusammensetzung der Schmelze	Cellulosemenge/ Ma-% (Celluloseprobe)	Beobachtung
Z1	$\text{ZnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$	1 (e-beam)	Quellung der Cellulose
Z2	$\text{ZnCl}_2+3\text{H}_2\text{O}$	1 (e-beam)	Cellulose gelöst, sehr viskos
Z3	$\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$	1 (e-beam)	Cellulose gelöst
Z4	$\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$	0,3 (Bakteriencellulose)	Cellulose gelöst
Z5	$\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$	3 (e-beam)	Cellulose gelöst, sehr viskos
Z6	$\text{ZnCl}_2+5\text{H}_2\text{O}$	1 (e-beam)	Quellung der Cellulose
Z7	$\text{ZnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}+2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1 (e-beam)	Quellung der Cellulose
Z8	$\text{ZnCl}_2+4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1 (e-beam)	Quellung der Cellulose

Aus einer Vielzahl von Experimenten erwies sich $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ ($R_H=4$) als die günstigste Schmelzzusammensetzung, 65 °C als optimale Versuchstemperatur und eine Cellulosemenge zwischen einem und drei Masseprozent als gut handhabbar.

Schließlich zeigte sich auch in diesem System eine starke Abhängigkeit des Lösevermögens vom Wassergehalt der Schmelze. Ein Lösen der Cellulose war nur bei R_H -Werten zwischen drei und vier möglich. Außerhalb dieses Bereiches konnte nur eine Quellung der Cellulose beobachtet werden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Literaturangaben, so zeigt sich nur teilweise Übereinstimmung.¹²¹

Die gute Lösefähigkeit der Zinkchloridhydratschmelze bei $R_H = 4$ entspricht nahezu den Literaturangaben (siehe Kapitel 2). Differierend zu früheren Arbeiten lösten Schmelzen höheren Wassergehaltes ($R_H>4$) die Cellulose nicht, wobei ein direkter Vergleich der Referenzdaten mit den hier gefundenen Ergebnissen aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Cellulosematerialien und Reaktionsbedingungen nicht möglich war. Die weitaus viskoserer Mischungen der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Cellulose}$ mit $R_H<4$ wurden in der Literatur nicht beschrieben. $\text{ZnCl}_2+3\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel für Cellulose stellt somit eine Erweiterung des Löslichkeitsbereiches im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ dar.

Die Celluloselösungen blieben beim Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig. Die Viskosität nahm sehr stark zu. Es erfolgte auch nach längerer Lagerung keine Phasentrennung.

Allgemein konnte eine bessere Benetzbarkeit der Cellulosen in diesem Schmelzsystem festgestellt werden. Etwa 10 Minuten nach Zugabe der Cellulose (e-beam) wurde eine starke Quellung verbunden mit einer deutlichen Viskositätszunahme registriert. Die vollständige Lösung von einem Masseprozent Cellulose erfolgte bei 65 °C nach ca. 60 min.

Da die Experimente mit verschiedenen Cellulosen in den anderen Systemen keine signifikanten Unterschiede zeigten, wurden in der Zinkchloridschnelze mit Ausnahme der Bakteriencellulose auf den Einsatz verschiedener Cellulose verzichtet. Es wurden wiederum 0,3 Ma-% Bakteriencellulose gelöst. Die Lösezeit von acht Stunden war jedoch in dieser Schnelze viel geringer als in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Aufgrund der Tatsache, daß sich $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ als ein gutes Celluloselösungsmittel erwies, und aus der Literatur bekannt war, daß einige Mischungen anorganischer Salze mit organischen Lösungsmitteln ebenfalls zu den Celluloselösungsmitteln zählen, wurde versucht, das Wasser sukzessive durch Ethanol zu ersetzen (Versuche Z7 und Z8). In beiden Fällen konnte nur Cellulosequellung beobachtet werden.

4.2.3.2. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Um die Reihe der Chloridschnelzen zu erweitern, wurden Versuche unternommen, Cellulose in der sehr aciden Schnelze $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu lösen. Es wurde dabei eine Reaktionstemperatur von 55 °C gewählt. Diese lag nach den Erfahrungen mit den anderen Schmelzsystemen wiederum über dem Schmelzpunkt ($F_p = 37$ °C) des Salzhydrates. Es war möglich, Cellulose, vermutlich unter starkem Kettenabbau, zu lösen. Die regenerierten Cellulosen hatten eine bräunliche Farbe, die von dem beim Regenerieren gebildeten Eisenhydroxid herrührte. Selbst die Behandlung mit Salzsäure führte nicht zu einem weißen Celluloseprodukt. Für weitere Untersuchungen eigneten sich diese Proben daher wenig. Weiterhin erschwerend kam die schlechte Beobachtbarkeit in den Eisenchloridschnelzen hinzu, da deren Farbe sehr dunkel (rotbraun bis dunkelbraun) war. Daher war es schwer zu entscheiden, wann die Cellulose aufgelöst war. Die Versuche dauerten mehrere Stunden. Auf die Angabe von exakten Lösezeiten wird deshalb verzichtet.

4.2.3.3. Das System LiCl-H₂O

Die Löslichkeitsexperimente in diesem System wurden unter Variation der Reaktionstemperatur und –zeit sowie des Wassergehaltes der Schmelze durchgeführt. Bei den nachfolgend aufgeführten Versuchen wurden stets 3 Ma-% elektronenbestrahlte Cellulose (e-beam) verwendet (Tab. 4.2-5).

Tab. 4.2-5: Löslichkeitsversuche im System LiCl-H₂O mit je 3 Ma-% Cellulose e-beam

Nr.	Zusammensetzung der Schmelze	Temperatur/ °C	Versuchsdauer/ h	Beobachtung
L1	LiCl/5H ₂ O	90	7	schwache Quellung
L2	LiCl/3H ₂ O	100	11	starke Quellung
L3	LiCl/2H ₂ O	90/ 100	2,5/ 4	unendliche Quellung
L4	LiCl/2H ₂ O	100	10	unendliche Quellung

Im System LiCl-H₂O gibt es keinen Wassergehalt, bei dem die Schmelze als Celluloselösemittel wirkt. Es wurde jedoch in diesem System eine starke Abhängigkeit des Wechselwirkungsverhaltens Schmelze-Cellulose vom Wassergehalt beobachtet. Bei sinkendem Wasseranteil in der Schmelze nimmt die Wechselwirkung mit der Cellulose signifikant zu. So ist LiCl+5H₂O nur ein schwaches Quellungsmittel. Wird der Wasseranteil bis zu $R_H = 2$ reduziert, nimmt das Quellvermögen stetig zu. Der Zustand unendlicher Quellung (nahezu keine Cellulosefasern sichtbar) stellt eine Vorstufe der Lösung dar, so daß davon ausgegangen werden kann, daß bei weiterer Reduktion des Wassergehaltes ein Lösen der Cellulose möglich sein sollte.

Im System LiCl-H₂O existiert das Salzhydrat LiCl•H₂O, welches jedoch inkongruent unter Bildung von wasserfreiem LiCl bei 98 °C schmilzt. Dadurch war es nicht möglich, eine klare Schmelze der Zusammensetzung LiCl•H₂O zu erreichen. Da aus dem zugehörigen Phasendiagramm (siehe Anhang) nicht eindeutig hervorging, ob es möglich ist, eine Schmelze mit $1 \leq R_H \leq 2$ zu erhalten, wurden weitere Versuche in diesem Bereich unternommen. Es entstand aber in keinem Fall eine klare, bodenkörperfreie Schmelze.

Unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze brachten die Erhöhung der Temperatur und/oder der Verweildauer der Cellulose in der Schmelze keine beobachtbaren Veränderungen mit sich.

4.2.3.4. Das System LiCl-ZnCl₂-H₂O

Dieses Salzhydratsystem stellt eine Mischung aus einer die Cellulose lösenden (ZnCl₂-H₂O) und einer Cellulose quellenden (LiCl-H₂O) Komponente dar. Daher konnte erwartet werden, daß sich die Cellulose in Abhängigkeit der Schmelzzusammensetzung, der Temperatur und des Wassergehaltes löst.

Aus diesem Grund wurden das LiCl-ZnCl₂- und das Salz-Wasser-Verhältnis sowie die Reaktionstemperatur im Bereich von 65 und 100 °C variiert (Tab. 4.2-6). Für alle Versuche wurde elektronenbestrahlte Cellulose (e-beam) verwendet.

Tab. 4.2-6: Löslichkeitsversuche im System LiCl-ZnCl₂-H₂O

Nr.	Schmelzzusammensetzung, Molverhältnis von LiCl/ZnCl ₂ /H ₂ O	Cellulosemenge (e-beam) / Ma-%	Beobachtung
C1	2/1/4	1	Quellung der Cellulose
C2	1/1/4	1	Cellulose gelöst
C3	1/2/4	3	Cellulose gelöst
C4	1/2/6	5	Cellulose gelöst, sehr viskos
C5	1/2/8	5	Cellulose gelöst

Bei Versuch C1 konnte im genannten Temperaturbereich nur eine Verteilung bzw. selbst bei 100 °C nur eine Quellung der Cellulose beobachtet werden. Im Falle der Experimente C2 bis C5 wurde die Cellulose bereits bei Temperaturen zwischen 65 und 80 °C gelöst. Die Erhöhung der Temperatur brachte keine Verbesserung, nur eine geringe Absenkung der Viskosität. Da aber bei Zunahme der Temperatur mit stärkerem Celluloseabbau gerechnet werden mußte, wurde bei 80 °C gearbeitet. Die Lösezeiten waren abhängig von der zu lösenden Cellulosemenge, d. h. 2 Ma-% lösten sich innerhalb 15 Minuten, die Höchstmenge von 5 Ma-% (C5) konnte innerhalb einer Stunde aufgelöst werden.

Wie deutlich erkennbar ist, nimmt die Lösekraft des Systems bei Erniedrigung des LiCl-Gehaltes, bei Zunahme des ZnCl₂-Anteils sowie bei Erhöhung des Wassergehaltes zu. Letzteres kann wiederum als Viskositätseffekt erklärt werden. Fügt man Wasser zu, sinkt die Viskosität, was eine bessere Benetzbarkeit und eine bessere Durchmischung bewirkt.

4.2.4. Nitrate

Bei den Versuchen mit $Zn(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$ war zu beachten, daß sie thermisch bzw. bei Wasserentzug zersetzbar sind. Dabei war es offensichtlich, daß die Zersetzungsprozesse durch die Zugabe von Cellulose beschleunigt wurden. Die durchgeführten Experimente sind in Tab. 4.2-7 dargestellt.

Tab. 4.2-7: Löslichkeitsversuche in Nitratschnmelzen

Nr.	Zusammensetzung der Schmelze	Versuchsbedingungen/ Cellulosemenge (e-beam)	Beobachtung
N1	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100 °C, 1 Ma-%	Quellung der Cellulose
N2	$Zn(NO_3)_2/xH_2O, 4 \leq x \leq 5$	100-120 °C, 1-2 Ma-%	Cellulose gelöst
N3	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	100 °C, 1 Ma-%	schwache Quellung der Cellulose
N4	$LiNO_3/2H_2O$	100-135 °C, 1 Ma-%	Quellung der Cellulose
N5	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	100-130 °C, 1 Ma-%	Quellung der Cellulose
N6	$Mg(NO_3)_2/xH_2O, 4 \leq x \leq 6$	>130 °C, 1 Ma-%	Zersetzung der Cellulose

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (N1) erwies sich als Quellungsmittel für Cellulose. Da bei den im Vorfeld diskutierten Systemen eine Reduktion des Wassergehaltes eine positive Auswirkung auf die Lösekraft der Schmelze hatte, wurde das Zinknitrat bei 80 °C im Trockenschrank partiell entwässert. Bei einem Wassergehalt von ca. 4,5 Mol pro Mol Salz war jedoch keine Lösung der Cellulose zu beobachten. Entwässerte man aber eine Schmelze von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, die bereits Cellulose enthielt, auf einen Wassergehalt von 4 bis 5 Mol Wasser pro Mol Salz, indem man ein offenes Gefäß auf 100 °C erwärmte (N2), löste sich die Cellulose auf. Wurde der Wassergehalt zu niedrig, zersetzte sich die Nitratschnmelze unter Bildung nitroser Gase.

$LiNO_3 \cdot 3H_2O$ (N3) bewirkte nur eine geringe Quellung der Cellulose. Die Entfernung von ca. 1 Mol Wasser führte zu keiner Veränderung der Cellulose (N4). Weiteres Wasser konnte bei Temperaturen bis 135 °C nicht entfernt werden.

Im Falle von $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (N5) wurde analog zu der $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ -Schmelze vorgegangen. Da der Schmelzpunkt des Salzes höher lag, mußte beim Abdampfen des Wassers eine Temperatur von 100 bis 130 °C gewählt werden. Die Cellulose wurde zersetzt

(N6), was eine Gelb- bis Braunfärbung der Schmelze zeigte. Die Cellulose war durch Auswaschen des Salzes nicht regenerierbar.

4.2.5. Celluloseabbau in der Salzhydratschmelze

In der Literatur wurden verschiedene Methoden zum gezielten Abbau der Cellulose beschrieben. Wie schon im Kapitel 3 erwähnt, basieren die chemischen Abbaumethoden hauptsächlich auf der Anwendung von Säuren, weshalb man auch von säurehydrolytischem Abbau spricht.

Aus den Abbauversuchen mit HCl und TFE resultierten Cellulosepulver, die in den Salzschnmelzen schwer bzw. nicht wieder zu lösen waren (siehe Experimenteller Teil).

Die im Laufe der Arbeit durchgeführten Versuche gaben Hinweise darauf, daß es in Salzhydratschnmelzen geeigneter Zusammensetzung möglich ist, den DP der Cellulose gezielt zu verringern. Dazu wurden Experimente durchgeführt, bei denen Salzkombinationen verwendet wurden, die aus einer Cellulose lösenden und einer Cellulose zersetzenden Komponente bestanden. Ausgewählt wurde $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Celluloselösmittel und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als zersetzende Komponente. Diese Mischung konnte durch Erwärmen in eine klare Schmelze überführt werden. Eine Mischung von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im molaren Verhältnis 1:1 führte zu einer starken Quellung bzw. Lösung der Cellulose (abhängig von der Cellulosemenge, der Reaktionszeit und den Rührbedingungen). Die Mischungen färbten sich leicht braun. Durch Untersuchungen des Polymerisationsgrades konnte festgestellt werden, daß die Cellulosekettenlänge drastisch abnahm. Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich Salzschnmelzen sehr gut eignen, um Cellulose abzubauen. Verglichen mit den säurehydrolytischen Verfahren bietet diese Methode mehrere Vorteile. Zum einen sind der apparative Aufwand und die benötigte Reaktionsdauer wesentlich geringer, zum anderen entstehen für Lösungsmittel gut zugängliche Produkte, die auch in den Schmelzen sehr gut wieder löslich sind (Versuchsdurchführung siehe Experimenteller Teil).

4.3. Zusammenfassung und Diskussion der Löslichkeitsuntersuchungen

Durch die zielgerichteten Untersuchungen wurden folgende neue bzw. modifizierte Lösungsmittelsysteme für Cellulose gefunden:

- NaSCN/KSCN (eutektisch)/ 10-50 Ma-% LiSCN•2H₂O
- LiClO₄•3H₂O/ bis zu 25 Ma-% Mg(ClO₄)₂•6H₂O
- ZnCl₂/3H₂O
- FeCl₃•6H₂O
- LiCl/ ZnCl₂/ H₂O in den Verhältnissen 1/1/4, 1/2/4, 1/2/6, 1/2/8
- Zn(NO₃)₂/ xH₂O mit 4 ≤ x ≤ 5.

Die Literaturangaben konnten insofern bestätigt werden, als daß die meisten konzentrierten Salzlösungen und Hydratschnmelzen in der Lage sind, die Cellulose zu quellen. Das Lösen der Cellulose ist jedoch in den untersuchten konzentrierten Salzlösungen nicht, wie von Warwicker und Kuga beschrieben, ohne weiteres möglich.^{104,117} Die Vergleichbarkeit der Literaturergebnisse mit den hier beschriebenen Experimenten ist nicht gegeben, da oftmals keinerlei Referenzangaben zu den verwendeten Cellulosen vorhanden sind und sich die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse (bis auf wenige Ausnahmen) auf Cellulosen mit Polymerisationsgraden zwischen 500 und 1600 beziehen.

Die Untersuchungen im System LiCl-H₂O zeigten, daß LiCl/2H₂O als starkes Quellungsmittel wirkt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß Salzhydratschnmelzen als effektive Abbaumedien für Cellulose genutzt werden können. Als besonders geeignet zeigten sich die Systeme LiClO₄•3H₂O/ MgCl₂•6H₂O und LiClO₄•3H₂O/ Mg(ClO₄)₂•6H₂O.

Auch aus ökologischen Gesichtspunkten erwiesen sich die meisten Salzschnmelzen als günstig, da die Salze nach dem Auswaschen aus den Celluloseproben zurückgewonnen werden konnten und somit für neue Versuche zur Verfügung standen.

4.3.1. Bestimmende Faktoren für das Lösevermögen der Schmelzen

Die Lösefähigkeit einer Salzhydratschnelze wird von einer Reihe Faktoren beeinflusst. Dabei konnte gezeigt werden, daß neben den Eigenschaften der Schmelzen selbst, ebenso die Reaktionsbedingungen (Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, Rührmodus und Zeit) die Löslichkeit der Cellulose beeinflussen. Außerdem spielt die Zugänglichkeit und Benetzbarkeit der Cellulose sowie die durch deren Menge bedingte Viskosität der Reaktionsmischung eine entscheidende Rolle. In den meisten Fällen wurde deutlich, daß die in der entsprechenden Schmelze lösliche Cellulosemenge durch den starken Viskositätsanstieg begrenzt wurde und damit kein Maß für die maximale Lösekraft der Schmelzen darstellt.

Aus den systematischen Untersuchungen der Salzhydratschnelzen als Celluloselösungsmittel wurden folgende, das Löseverhalten bezüglich Cellulose bestimmende Faktoren abgeleitet, die jedoch nur im Zusammenhang diskutiert werden können:

- Wassergehalt
- Aufbau der Koordinationssphäre der Kationen
- Acidität.

Der Wassergehalt steuert die Acidität der Schmelze und die Koordination der Kationen.

Die Abhängigkeit des Lösevermögens von der Zusammensetzung bzw. der in der Schmelze vorhandenen Spezies wurde besonders beim System LiCl-ZnCl₂-H₂O deutlich.

Wie in Kapitel 2 anhand der Raman-Daten diskutiert, enthalten Schmelzmischungen der Art LiCl-ZnCl₂-H₂O hauptsächlich die Spezies [ZnCl₄]²⁻ und [Zn(H₂O)₆]²⁺. Wenn das molare Verhältnis der Komponenten ZnCl₂-4H₂O zu LiCl-4H₂O einen Wert von 1,5 erreicht oder übersteigt, enthalten die Schmelzen [Zn(H₂O)₆]²⁺.²⁸ Bei geringeren Wassergehalten kann sich der Hexaquokomplex des Zinks nicht bilden, da durch die hohe Sauerstoffaffinität der Lithiumionen erst die Hydratationssphäre der Lithiumionen gesättigt wird. Da die lithiumchloridreichen Schmelzen Cellulose nicht lösen, kann angenommen werden, daß sich der in diesem Fall ausgebildete Tetrachlorozinkat-Komplex nachteilig auf das Löslichkeitsverhalten der Schmelze auswirkt.

Weiterhin wurde festgestellt, daß nahezu alle Cellulose lösenden Schmelzen Zn²⁺- oder Li⁺-Ionen enthalten.

Mit dem Wassergehalt eng verbunden ist die Struktur der Koordinationssphäre der jeweiligen Kationen und die Benetzbarkeit der Cellulose. Vereinfacht kann davon ausgegangen werden, daß die Strukturen der Koordinationssphäre der Ionen in der Schmelze denen in der Festkörperstruktur ähnlich sind. Im Falle des nachfolgend dargestellten $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.3-1) ist die Koordinationssphäre des Zinkions durch sechs Wassermoleküle gesättigt. Diese Hydratschnelze kann Cellulose quellen, aber nicht lösen. Geht man ohne Zusatz von Cellulose durch Wasserentzug zu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.3-2) über, treten statt der Wassermoleküle die Anionen in die Koordinationssphäre des Kations ein. Die Benetzbarkeit der Cellulose in diesem geschmolzenen Salzhydrat ist aufgrund des geringeren Wassergehaltes schlechter. Die Schnelze löst Cellulose nicht. Läßt man hingegen Cellulose in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quellen, entfernt aus dem Cellulose-Schnelzgemisch Wasser bis zum Erhalt der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, löst sich das vorgequollene, aktivierte Polymer auf. Schlußfolgernd ist $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein Quellungsmittel für Cellulose, und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist in der Lage, das durch Quellung aktivierte Polymer zu lösen.

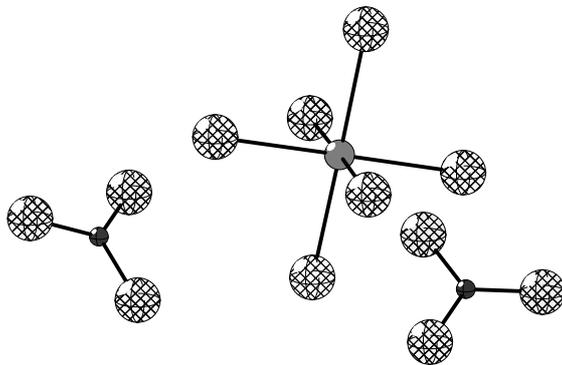


Abb. 4.3-1: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴¹,
 Legende wie in Abb. 4.3-2

¹⁴¹ ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gmelin Institut 1990

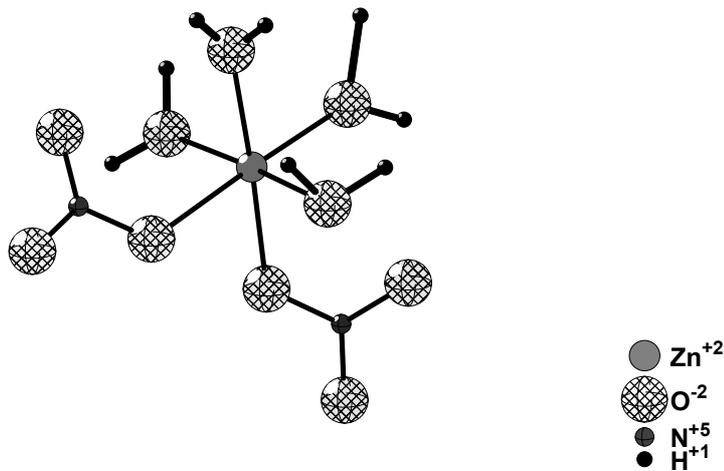


Abb. 4.3-2: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴¹

Die in Abb. 4.3-3 dargestellte Struktur des $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist im Vergleich zum Zinknitrat gänzlich anders aufgebaut. Hierbei findet man Wassermoleküle auf Zwischengitterplätzen angeordnet. Ein Aufbrechen der vorhandenen „Wasserbrücken“ würde im Unterschied zu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nicht die Möglichkeit bieten, Cellulose in die Koordinationssphäre aufzunehmen, da die überschüssigen Wassermoleküle der Zwischengitterplätzen jederzeit in der Lage wären, die Koordination abzusättigen. Die Schmelzen von Lithiumnitrattrihydrat lösen Cellulose nicht.

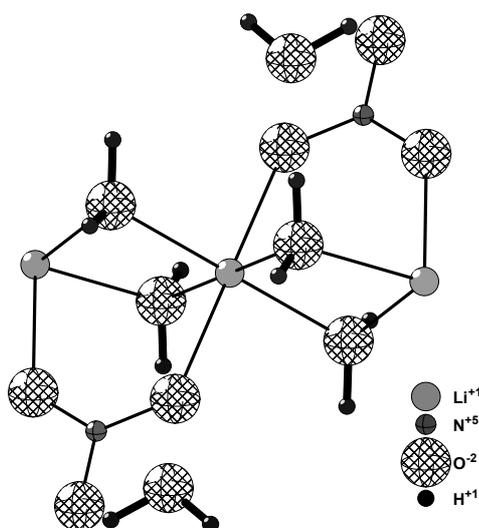


Abb. 4.3-3: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴¹

Wiederum andere Verhältnisse liegen in der Struktur des Lithiumperchlorates vor.

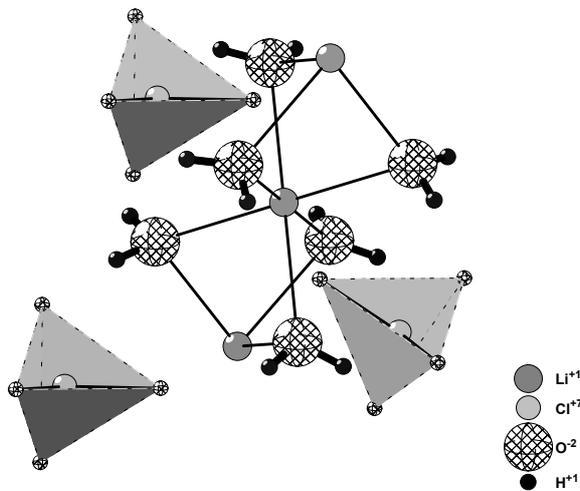


Abb. 4.3-4: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴¹

Betrachtet man die Lithiumionen einzeln, liegt auch hier eine quasi ungesättigte Koordinationssphäre vor. Jeweils zwei dieser Ionen sind durch ein Wassermolekül verbrückt. Offensichtlich kann die Cellulose in diesem Fall als Konkurrent in die Koordination eindringen und das Koordinationsdefizit der Kationen, welches durch die im geschmolzenen Zustand aufgebrochenen Wasserbrücken entsteht, ausgleichen. Die Anionen, als Polyeder dargestellt, liegen isoliert vor.

Zusammenfassend kann beim Vergleich der beiden Trihydrate $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ festgestellt werden, daß die Koordinationsfähigkeit der Anionen eine wichtige Rolle spielt. Sind die Anionen an der Koordination des Kations beteiligt, löst sich in der Hydratschmelze Cellulose nicht ($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), liegt das Anion separat vor, ist die Schmelze ein Celluloselösemittel ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Mit dem Wassergehalt eng verknüpft ist auch die Acidität der Schmelzen, die sich wie im Kapitel 2 beschrieben, mittels solvatochromer Farbstoffe durch UV/VIS-Messungen bestimmen lassen. Auf diese Problematik wird gesondert in Kapitel 5 eingegangen.

Die Salze NaSCN und KSCN bilden keine Hydrate. LiSCN liegt als Dihydrat vor. Eine Röntgenstrukturanalyse existiert jedoch nicht, so daß keine gesicherten Aussagen zu den strukturellen Verhältnissen im Festkörper gemacht werden können. Über die Strukturen in Lithiumthiocyanatschmelzen sind ebenfalls keine Angaben verfügbar.

In den Strukturen der wasserfreien Thiocyanate bilden die Anionen die Koordinationssphäre des Kations. Die ambidenten Anionen sind alternierend über Stickstoff und Schwefel gebunden. Zu vermuten ist, daß auch im wasserhaltigen Thiocyanat $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Anionen an der Koordination des Kations beteiligt sind, um die für Lithium übliche Koordinationszahl von 6 zu erreichen, da selbst bei vollständiger Verbrückung der Wassermoleküle keine Sättigung erreichbar wäre.

Die Struktur eines anderen Dihydrates, des $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist seit 1997 bekannt.¹⁴² Auch hier sind die Chloridionen an der Koordination des Lithiums beteiligt (Abb. 4.3-5). Die Struktur des Lithiumthiocyanates ist ähnlich vorstellbar.

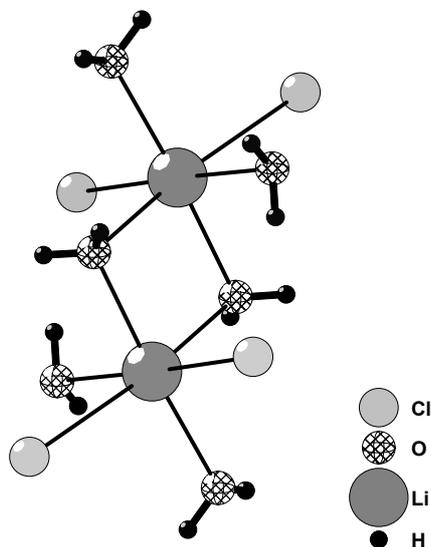


Abb. 4.3-5: Strukturausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴²

¹⁴² Bremer, M., Poll, W., *Berichtskolloquium der DFG (Graduiertenkolleg) Freiberg 1997*

5. Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Schmelze

Neben den in Kapitel 4 aufgezählten Faktoren besitzt die Acidität entscheidenden Einfluß auf das Lösevermögen der Schmelzen bezüglich Cellulose. Aus diesem Grund wurden in verschiedenen Salz-Wasser-Systemen Polaritätsmessungen zur Erfassung der Acidität und Polarisierbarkeit durchgeführt.

Weiterhin erschien es wichtig, Untersuchungen durchzuführen, die weiteren Aufschluß über die Kationenumgebung im geschmolzenen Zustand geben sollten. Als geeignete Methode wurde die ^7Li -NMR gewählt, da sie schon in der Literatur zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Lösungsmittel zum Einsatz kam.

Um das Lösungsmittel „Schmelze“ in die Kategorien „derivatisierendes“ bzw. „nicht-derivatisierendes“ Lösungsmittel einzuordnen und Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Polymer zu erhalten, wurden ^{13}C -NMR-Untersuchungen in den cellulosehaltigen Schmelzen durchgeführt.

5.1. Charakterisierung der Salzhydratschmelzen

5.1.1. Bestimmung von Polaritätsdaten in Salzhydratschmelzen

Zum besseren Verständnis der Aciditätsverhältnisse in den Salzhydratschmelzen wurden Untersuchungen mittels solvatochromer Sondenmoleküle durch UV/VIS-Messungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schmelzen durchgeführt. Weiterhin sollte geprüft werden, ob die Lösefähigkeit der Schmelzen mit dem Aciditätsparameter α der Kamlet-Taft-Gleichung korrelierbar ist. Zur Anwendung kamen die in Kapitel 2 dargestellten Sonden 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton, MK) und cis-Dicyano-bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II) (Fe).

In den Systemen $\text{LiCl-H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden mit diesen Molekülen Solvatochromieuntersuchungen durchgeführt. Im System $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ waren die UV/VIS-Spektren mit Michlers Keton hinsichtlich des für die Berechnung notwendigen Absorptionsmaximums nicht auswertbar. Durch die extreme Acidität kam es zu Protonierungsreaktionen am Michlers Keton, wodurch die auszuwertende UV/VIS-Bande überlagert wurde oder mit sinkendem Wassergehalt ganz verschwand. Am Michlers Keton sind verschiedene Varianten der Protonierung bzw. Komplexierung durch Spezies der Schmelzen möglich. Schematisch werden diese Möglichkeiten in Abb. 5.1-1 dargestellt,

wobei es sich bei den Positionen 1, 2, 2' um Protonierung und bei 3 um eine Komplexierung des jeweiligen Kations mit dem Sondenmolekül handelt.

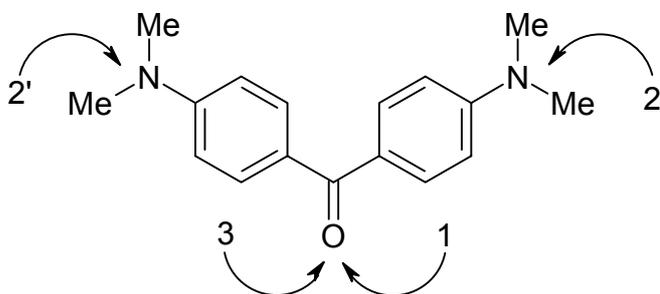


Abb. 5.1-1: Protonierungs- und Komplexierungsmöglichkeiten am Michlers Keton

Die dadurch detektierbaren UV/VIS-Bandenlagen sind in Tab. 5.1-1 aufgeführt.

Tab. 5.1-1: Bandenlage von MK bei der Protonierung¹⁴³

Position lt. Abb. 5.1-1	λ_{\max} (MK) /nm
1	500
1+2	420-430
2/ 2+2'	< 350
1+2+2'	270-290

Die Bandenlage im Falle einer Komplexierung des Kations am Michlers Keton ist nicht eindeutig von denen der Protonierungsbanden zu unterscheiden und wäre im Bereich zwischen 400 und 500 nm zu beobachten.

Der Einsatz eines weiteren solvatochromen Sondenmoleküls, dem [4-Dimethylamino][4'-bis(2-hydroxyethyl)amino]benzophenon im Austausch für Michlers Keton brachte keine Verbesserung der Auswertbarkeit der Spektren. Die Substanz löste sich im Vergleich zu Michlers Keton zwar besser in den Hydratschmelzen mit geringeren Wassergehalten, jedoch zeigten sich bei der Auswertung der langwelligsten Bande wiederum Überlagerungen aufgrund von Protonierungserscheinungen. Deshalb wurde auf weitere Messungen mit dieser Sonde verzichtet.

Die ungefähre MK-Bandenlage im System LiCl-H₂O war vergleichbar mit der von konzentrierter Schwefelsäure. Somit kann geschlossen werden, daß ähnlich hohe Aciditäten in den Systemen vorliegen.

¹⁴³ Spange, S., Persönliche Mitteilung

Zur Verdeutlichung der Auswertungsproblematik der MK-Spektren sind in Abb. 5.1-2 die Farbstoff enthaltenden Spektren von Schwefelsäure und Dichlorethan (DCE) im Vergleich dargestellt. Schwefelsäure protoniert den Farbstoff vollständig an den Positionen 1, 2 und 2' (Abb. 5.1-1, Tab. 5.1-1). In DCE wird das Sondenmolekül nicht protoniert. Die angedeutete Doppelbande ist auf die Aufspaltung der überlagerten Übergänge ($n-\pi^*$ und $\pi-\pi^*$) zurückzuführen.

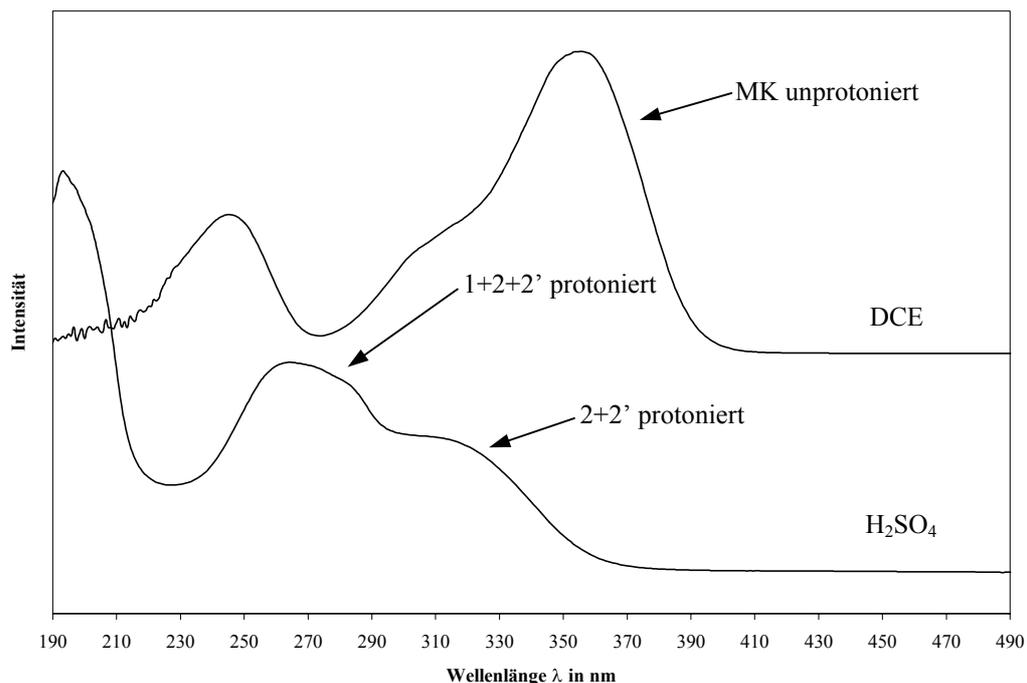


Abb. 5.1-2: Vergleich der MK-Spektren von Schwefelsäure (protonierter Farbstoff) und DCE (unprotonierter Farbstoff)

Im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ waren die Polaritätsbestimmungen erfolgreich, wobei auch hier zu bemerken ist, daß mit sinkendem Wassergehalt die Protonierung des Farbstoffes Michlers Keton zu- und die Löslichkeit des Farbstoffs abnahm, was die Auswertung erschwerte. Das Intensitätsverhältnis von unprotonierten zu protonierten MK-Banden wird bei Werten von $R_H < 9$ deutlich zugunsten der protonierten Banden verschoben, wobei die langwelligste, zur Berechnung von α genutzte Bande nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Spektren von Michlers Keton in $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sind in Abb. 5.1-3 in Abhängigkeit vom Wassergehalt dargestellt.

Der Versuch, die Acidität von wasserhaltigen Zinkchlorid-Schmelzen mit R_H -Werten unter vier zu bestimmen, war aufgrund der wie im System $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ auftretenden Protonierung des Farbstoffs nicht möglich.

Die aus den Absorptionsmaxima des Eisen- und des MK-Farbstoffs nach Gl. 2.3-5 bis Gl. 2.3-9 berechneten Polaritätsdaten für das System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ sind in Tab. 5.1-2 zusammengefaßt. (Achtung noch als Querverweis einfügen!) Die dazugehörigen Absorptionswellenlängen der Farbstoffe sind im Anhang aufgeführt (Tab.A-1).

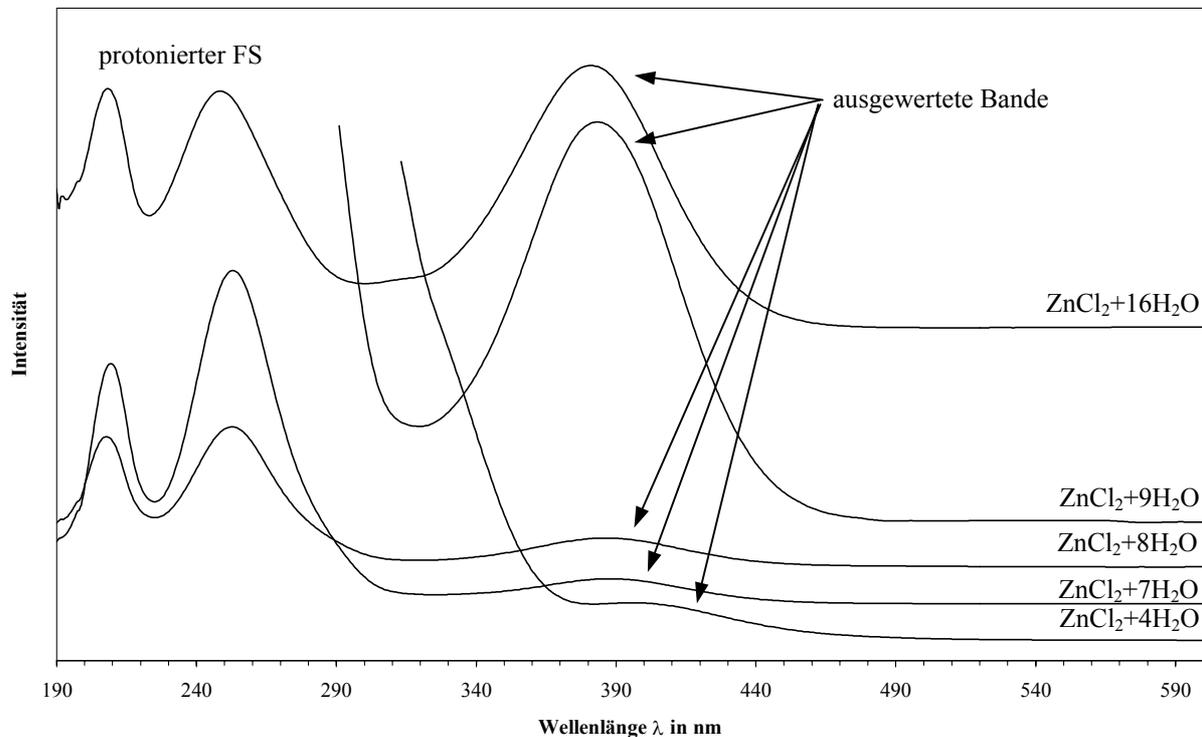


Abb. 5.1-3: UV/VIS-Spektren von Michlers Keton im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

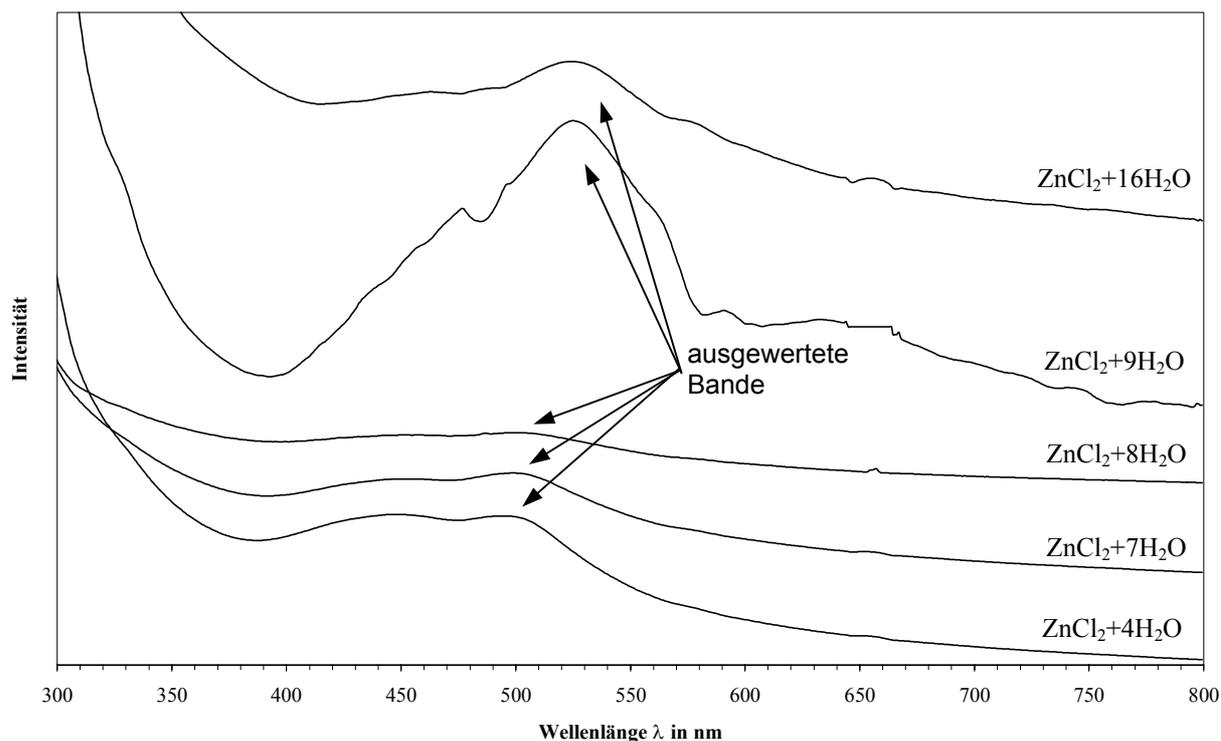
Die Messungen wurden je Konzentration an drei unabhängig voneinander präparierten Schmelzen durchgeführt. Die Bestimmung der Bandenlage λ_{max} erfolgte über die erste Ableitung der Meßkurve und war gut reproduzierbar (± 1 nm).

Die Aciditätswerte ändern sich sehr stark in Abhängigkeit vom Wassergehalt, d. h. zwischen $R_{\text{H}} = 8$ und $R_{\text{H}} = 8,5$ ist ein Sprung in der Acidität erkennbar (Tab. 5.1-2). Dieser Sprung ist bisher nicht mit strukturellen oder thermodynamischen Eigenschaften von Hydratschmelzen zu korrelieren oder zu erklären.

Der Farbstoff Michlers Keton ist ein Indikator für die Lösungsmittelpolarität und beeinflusst den π^* -Wert entscheidend. Im Gegensatz dazu ist der Eisenfarbstoff α -sensitiv. Die Spektren des Sondenmoleküls im Schmelzsystem sind in Abb. 5.1-4 in Abhängigkeit des Wassergehaltes gezeigt. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die auszuwertende Bande nicht durch Protonierung beeinflusst wird. Es ist aber deutlich erkennbar, daß sich die Bandenlage stark verändert, wenn man von $R_{\text{H}} = 9$ zu $R_{\text{H}} = 8$ übergeht.

Tab. 5.1-2: Aciditäts- und Polaritätsdaten im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Salzsystems

R_H -Wert	α	π^*	$E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	AN
4	1,73	0,68	65,27	68,92
5	1,70	0,62	64,17	67,46
6	1,71	0,54	63,40	66,98
7	1,69	0,55	63,23	66,50
8	1,66	0,55	62,77	65,55
8,5	1,21	0,74	58,10	52,56
9	1,24	0,69	57,92	52,99
10	1,21	0,73	57,96	52,37
12	1,26	0,65	57,76	53,24
16	1,26	0,65	57,76	53,24
18	1,25	0,62	57,35	52,81

**Abb. 5.1-4:** UV/VIS-Spektren des Eisenfarbstoffes im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Die Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge des Fe-Farbstoffs und des α -Wertes vom Wasseranteil der Schmelzen ist in Abb. 5.1-5 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß der Aciditätssprung durch die Bandenverschiebung der Aciditätssonde hervorgerufen wird, was beweist, daß die einzelnen Terme der Kamlet-Taft-Gleichung nahezu unabhängig voneinander betrachtet werden können.

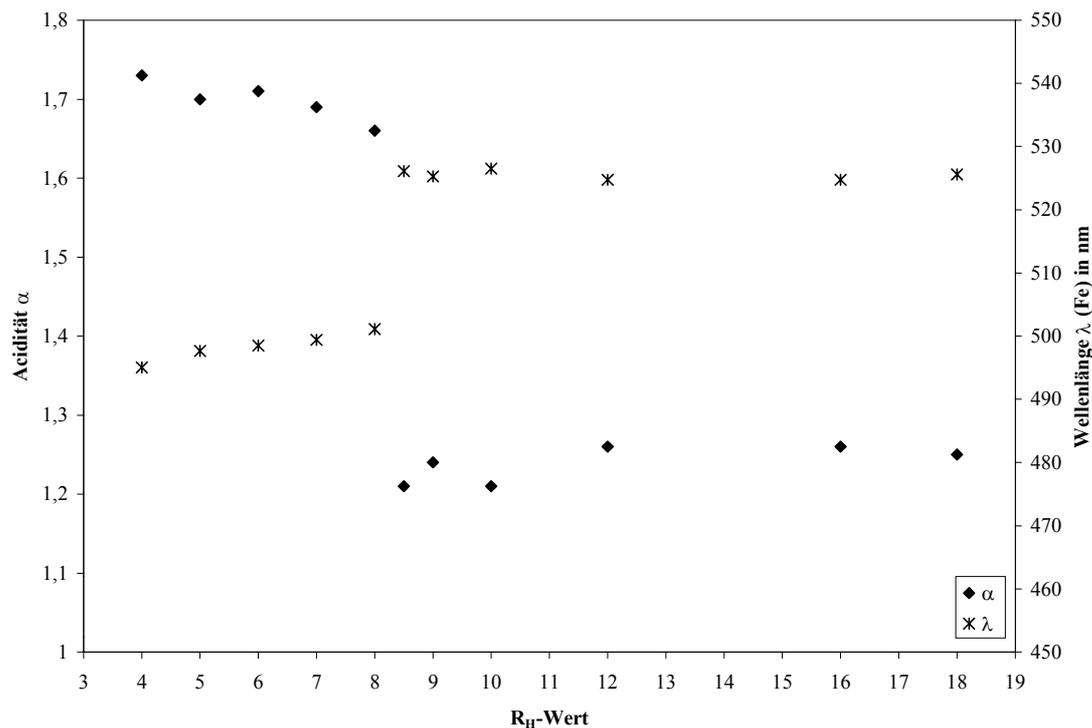


Abb. 5.1-5: Abhängigkeit der Acidität α und der Absorptionswellenlänge λ des Eisenfarbstoffes von Wassergehalt R_H des Systems $ZnCl_2-H_2O$

Die berechneten α -Werte sollten für eine mögliche Korrelation der Acidität mit dem Cellulose-Löseverhalten der Schmelzen herangezogen werden. Da aber zwischen den Aciditätswerten im Bereich der Cellulose quellenden ($4 \leq R_H \leq 8$) Zinkchloridhydratschmelze und dem Wert bei $R_H = 4$ (Lösung der Cellulose) kein signifikanter Unterschied zu erkennen war, konnte die Acidität mit der Lösefähigkeit nicht direkt korreliert werden. Es besteht aber ein Zusammenhang zwischen dem Aciditätsparameter und der Wechselwirkung der Schmelze mit der Cellulose. Bei entsprechend hohen α -Werten ($R_H \leq 8$) quillt die Cellulose bzw. diese wird gelöst. In Schmelzen bzw. Lösungen mit höherem Wasseranteil und geringerer Acidität bleibt die Cellulose unverändert.

Da der β -sensitive Farbstoff (ABF) in diesen Schmelzen nicht löslich war, konnte leider nicht geprüft werden, ob die von Fischer et al. beschriebene Differenz zwischen α und β ausschlaggebend für die Lösefähigkeit der Schmelzen ist.²

Betrachtet man die berechneten $E_T(30)$ -Werte, zeigt sich, daß diese mit sinkendem Wassergehalt stark zunehmen und ab $R_H \leq 7$ über dem Wert von Wasser ($E_T(30) = 63,1$) liegen. Laut Literaturangaben ist dies bei den mit dem Standard-Betain-Farbstoff ermittelten Werten ein Zeichen dafür, daß es zwischen den Kationen der Schmelze und den Standard-Betainfarbstoff-Molekülen zur Komplexbildung kommt. Für die in dieser Arbeit

durchgeführten Untersuchungen wurde dieser Farbstoff nicht verwendet. Im Falle des genutzten Michlers Keton würde die Komplexbildung des Farbstoffs mit dem Kation zum Auftreten einer zusätzlichen Bande führen, nicht zu einer Bandenverschiebung. Die zur Berechnung der Parameter notwendige Bande bleibt durch Komplexbildung unbeeinflusst.

Die Salzhydratschmelzen können in ihrer Funktion als Lösungsmittel in die $E_T(30)$ -Polaritätsskala im Bereich der stark polaren Lösungsmittel wie beispielsweise der Alkylalkohole eingeordnet werden.

Im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurden analog zum o. g. System UV/VIS-Untersuchungen mit den beiden solvatochromen Farbstoffen (Fe), (MK) in Abhängigkeit vom Wasser-Salz-Verhältnis ($2,6 \leq R_H \leq 10$) durchgeführt. Dabei konnte im Gegensatz zum System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ kein Aciditätssprung festgestellt werden. Vergleicht man die α -Werte im gesamten System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit denen der zwei Teilbereiche im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, liegen diese insgesamt im Gebiet der hohen Aciditätswerte (zwischen 1,6 und 1,7), also dem Bereich ($R_H \leq 8$), wo Cellulose quillt.

Die berechneten Polaritätsdaten basieren wiederum auf mehrfach reproduzierten UV/VIS-Meßwerten. Die Stabilität der Farbstoffe wurde durch Rückextraktion nach mehrstündiger Messung getestet und bestätigt.

Die berechneten α -, π^* -, $E_T(30)$ - und AN-Werte für $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sind in Tab. 5.1-3 zusammengefaßt.

Tab. 5.1-3: Aciditäts- und Polaritätsdaten im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Salzsystems

R_H -Wert	α	π^*	$E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	AN
2,6	1,66	0,55	62,79	65,57
3	1,63	0,60	62,95	65,09
4	1,60	0,62	62,67	64,28
5	1,66	0,57	63,01	65,74
6	1,63	0,54	62,23	64,45
10	1,67	0,52	62,62	65,57

Der Versuch, Meßwerte von Lithiumperchlorat-Schmelzen mit noch geringeren Wassergehalten zu ermitteln, war aufgrund der Protonierungsreaktionen mit Michlers Keton nicht realisierbar. Die berechneten $E_T(30)$ -Werte sind analog dem Zinkchloridsystem vergleichbar mit dem Literaturwert für Wasser. $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ stellt daher ein stark polares Lösungsmittel dar.

Um das Auftreten von Protonen nachzuweisen, wurde der Eisen-Farbstoff in der Schmelze $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Zu dieser Lösung wurde das Lösungsmittel Dichlorethan gegeben, wodurch der Farbstoff aus der Schmelze extrahiert wurde. Der entstandene Extrakt war je nach Extraktionszeit gelb bis orange. Dies zeigt die Protonierung des Farbstoffs, welcher unprotoniert in DCE eine blaue Färbung, protoniert aber gelb bis rot wird.

5.1.2. ^7Li -NMR-Untersuchungen in Salzhydratschmelzen

Da viele der hinsichtlich ihrer Löseeigenschaften für Cellulose untersuchten Hydratschmelzen Lithiumionen enthalten, boten sich ^7Li -NMR-Untersuchungen an, um weitere Informationen über die Umgebung der Kationen im geschmolzenen Zustand zu bekommen. Durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen in den einzelnen Systemen können Aussagen zur Abschirmung der Li-Kerne getroffen werden. Damit kann eine Abschätzung vorgenommen werden, in wieweit z. B. die Anionen am Kation koordiniert sind.

Abb. 5.1-6 zeigt die NMR-Spektren der Schmelzen $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich. Die eingezeichnete Linie trennt die Cellulose lösenden bzw. stark quellenden (rechts) von den Systemen, die offenbar keine Wirkung auf Cellulose haben (links).

Dabei zeigt sich, daß die Systeme mit stärker abgeschirmten Lithiumkernen eher in der Lage sind, Cellulose zu lösen oder zu quellen.

Dies war nicht zu erwarten. Es müssen jedoch verschiedene Abschirmungseffekte betrachtet werden. Zum einen ist das eine strukturelle Abschirmung der Kationen beispielsweise durch sterisch anspruchsvolle Liganden bzw. verbrückte Anionen. Andererseits muß diese räumliche Abschirmung nicht zwingend mit der in der NMR detektierten elektronischen Abschirmung der Lithiumkerne konform gehen.

Die Tatsache, daß Schmelzen mit elektronisch stärker abgeschirmtem Lithium stärker mit Cellulose wechselwirken kann zur Abschätzung der Löse- bzw. Quellkraft genutzt werden.

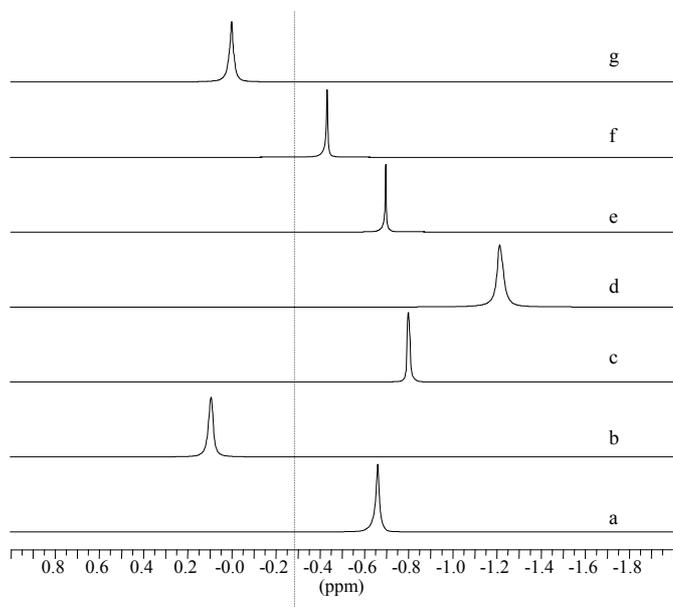


Abb. 5.1-6: ^7Li -NMR-Spektren der Salzhydratschmelzen a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100 °C), b) $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e) $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, f) $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und g) $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (90 °C)

5.2. Cellulosehaltige Salzhydratschmelzen

Um die Wechselwirkungen zwischen der Cellulose und den Spezies der Schmelzen zu analysieren, wurden ^7Li -NMR- und ^{13}C -NMR-Untersuchungen in den Cellulose-Schmelzmischungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte für die chemischen Verschiebungen konnten aufgrund fehlender Daten hinsichtlich der magnetischen Suszeptibilität nicht korrigiert werden. Die Werte sind daher nicht als Absolutwerte zu betrachten, die Lage der Signale zueinander sowie die absolute Spektrenausdehnung können jedoch verglichen werden.

5.2.1. ^7Li -NMR-Untersuchungen

Für die ^7Li -NMR-Messungen wurden die Systeme $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Cellulose, $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Cellulose und das Modellsystem $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ -Cellobiose ausgewählt.

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, nachzuweisen, ob die Hydroxylgruppen der Celluloseketten in die Koordinationssphäre der Lithiumkationen eindringen und ob sich bedingt durch die veränderte Abschirmung des Lithiums die chemische Verschiebung verändert.

Dazu wurden Messungen in den Schmelzen unterschiedlicher Polymerkonzentrationen durchgeführt.

In den $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Schmelzen konnten in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration geringe Verschiebungsänderungen detektiert werden. Diese sehr geringen Änderungen waren vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Daten für das System DMAc/LiCl-Cellulose.¹³⁹ In dem oben erwähnten Literaturbeispiel lagen diese im Bereich von 0,1 ppm bei vergleichbarer Cellulosekonzentration. In Abb. 5.2-1 sind die ^7Li -NMR-Spektren für reines $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 5 und 10 Ma-% Cellulose vergleichend dargestellt.

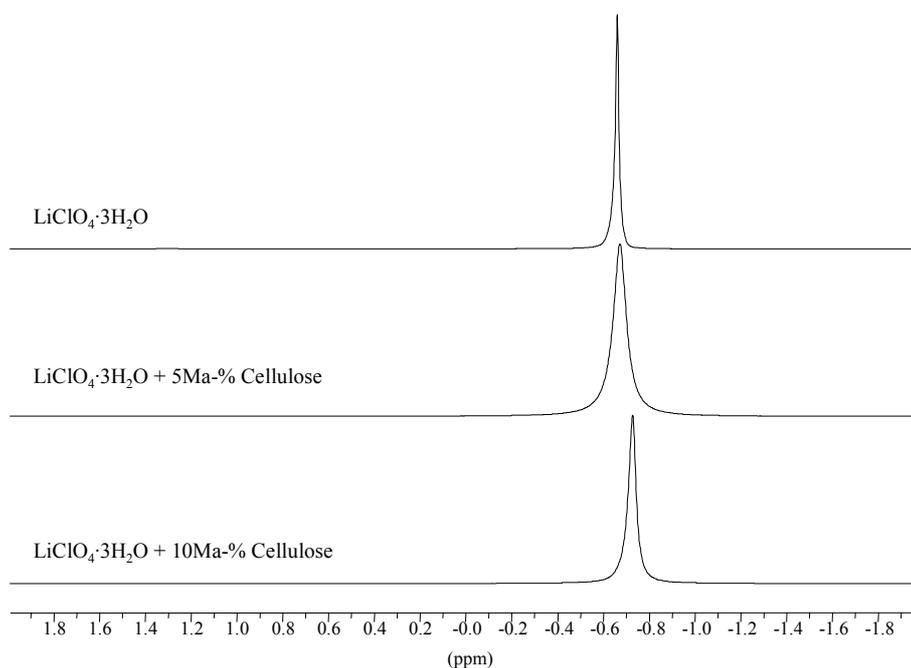


Abb. 5.2-1: ^7Li -NMR-Spektren in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ohne und mit 5 bzw. 10 Ma-% Cellulose (110 °C)

Tab. 5.2-1 faßt die für dieses Schmelzensystem erhaltenen Ergebnisse der ^7Li -NMR-Messungen zusammen.

Tab. 5.2-1: Ergebnisse der ^7Li -NMR-Messungen im System $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Cellulose bei 110 °C

Cellulosemenge in Ma-%	^7Li chemische Verschiebung in ppm	Verschiebungsdifferenz bezüglich $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in ppm
0	-0,66	0
5	-0,67	0,01
10	-0,73	0,07

Das Signal der reinen Lithiumperchlorat-Schmelze lag bei $-0,66$ ppm. Bei Zugabe von Cellulose war eine konzentrationsabhängige Hochfeldverschiebung zu beobachten. Diese ist mit einer zunehmenden Abschirmung des Lithiums zu erklären. Ursache dafür ist die Veränderung der chemischen Umgebung des Lithiums, also der Beteiligung der Hydroxylgruppen der Cellulose an der Koordination der Lithiumionen, was auch die Zunahme der Abschirmung mit steigender Cellulosekonzentration beweist. Die sich ergebende Verschiebungsdifferenz zwischen der reinen Schmelze und der 10 %igen Mischung betrug $0,07$ ppm und ordnet sich in Literaturangaben zum System DMAc/LiCl ein.¹³⁹

Im geschmolzenen $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte keine Abschirmung des Lithiums durch eine Wechselwirkung mit Cellulose detektiert werden (Abb. 5.2-2).

Bei Zugabe von 3 Ma-% Cellulose ist nur eine Linienverbreiterung des Lithiumsignals zu erkennen, was hauptsächlich auf die Erhöhung der Viskosität zurückzuführen ist. Wurden 10 Ma-% Cellulose in der Schmelze gelöst, wurde eine Tieffeldverschiebung des ^7Li -Signals beobachtet. Dies ist, entgegen der Beobachtungen im System $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gleichbedeutend mit einer elektronischen Entschirmung der Lithiumkerne. Aus Abb. 5.1-6 geht hervor, daß die elektronische Abschirmung des Lithiumkerns in $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stärker ist als in $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Geht man davon aus, daß Cellulose eine geringere abschirmende Wirkung hat als die Thiocyanationen, ist der im Vergleich zum Lithiumperchlorat-Cellulose-System entgegengesetzte Effekt (Entschirmung bei Cellulosezugabe) erklärbar.

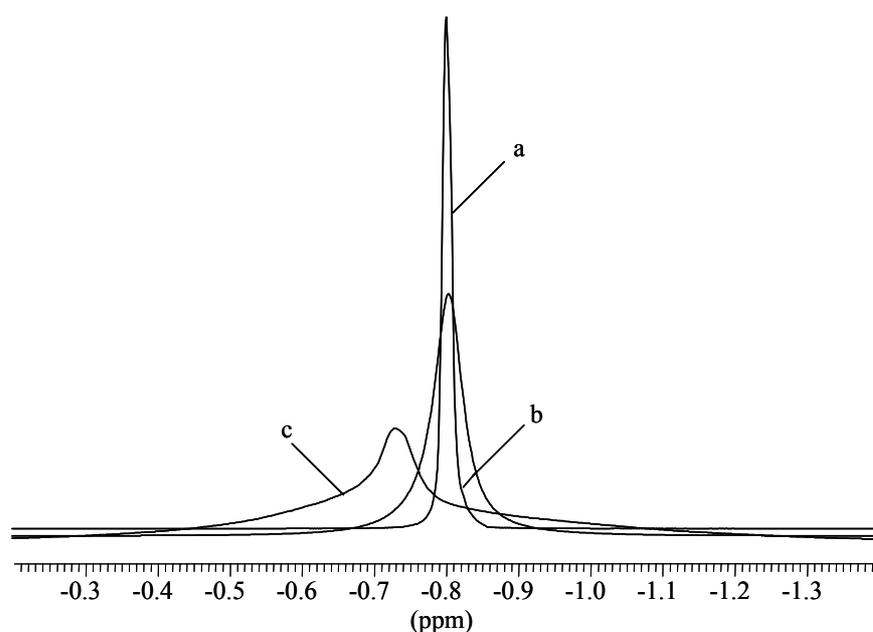


Abb. 5.2-2: ^7Li NMR-Spektren in $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 90 °C mit a) 0 Ma-%, b) 3 Ma-% und c) 10 Ma-% Cellulose

Da Cellulose im System LiCl-H₂O nicht löslich ist, wurde zur Untersuchung auf die Modellsubstanz Cellobiose zurückgegriffen. Außerdem war es wichtig, die Experimente zur Vergleichbarkeit mit späteren Messungen (HOESY-Spektroskopie) bei Raumtemperatur durchzuführen. Deshalb wurde das eigentlich schwächere, aber bei Raumtemperatur flüssige Cellulosequellungsmittel LiCl+5H₂O gewählt. Cellobiose löste sich in ausreichendem Maße in LiCl+5H₂O. Die aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit von der Cellobiosekonzentration sind in Abb. 5.2-3 dargestellt.

Das Signal des LiCl+5H₂O lag bei -0,2996 ppm. Bei Zugabe von Cellobiose war analog zu den vorher diskutierten Messungen in geschmolzenem Lithiumperchlorat eine konzentrationsabhängige Hochfeldverschiebung bis zu -0,3432 ppm (10 Ma-% Cellobiose) zu beobachten, was wiederum für eine zunehmende Abschirmung des Lithiums spricht. Damit konnte auch in diesem System nachgewiesen werden, daß die Hydroxylgruppen des Disaccharides in die Koordination der Lithiumionen eingreifen.

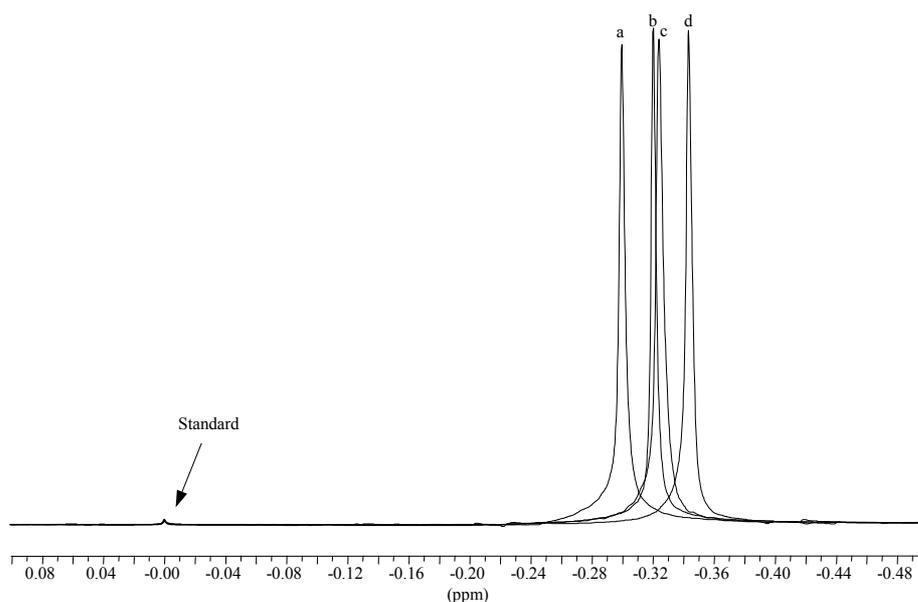


Abb. 5.2-3: ⁷Li-NMR-Spektren in LiCl+5H₂O ohne (a) und mit 3 (b), 5 (c) und 10 Ma-% (d) Cellobiose (Standard: 1 M LiCl-Lösung)

Die bisher beschriebenen Untersuchungen lieferten nur eine indirekte Aussage über die Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen der Cellobiose und den Li-Ionen des LiCl+5H₂O. Um einen direkten Beweis für den Eintritt der Cellobiose in die Koordinationssphäre des Lithiums zu bekommen, wurden 2D-NMR-Messungen durchgeführt. Das HOESY (Heteronuclear NOE Spectroscopy)-Experiment liefert Informationen über die räumliche

Beziehung zwischen dem Heterokern und nahe gelegenen Protonen unter Nutzung dipolarer Wechselwirkungen.¹⁴⁴

Das ${}^7\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum von Cellobiose (10 Ma-%) in $\text{LiCl}+5\text{D}_2\text{O}$ ist in Abb. 5.2-4 gezeigt. Die Zuordnung der Protonensignale erfolgte entsprechend dem im gleichen Lösungsmittel aufgenommenen ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum (basierend auf ${}^{13}\text{C}$ -Verschiebungen nach Nehls et al.⁷⁴) der Cellobiose.¹⁴⁵

Im aufgezeichneten HOESY-Spektrum konnten Korrelationssignale zwischen Lithium und den C-H-Protonen der Cellobiose neben denen zwischen H_2O (im D_2O) und Lithium beobachtet werden, deren Intensität mit steigender Mischzeit zunahm. Da es in NOE-Spektren eine sehr starke Abhängigkeit der Signalintensität vom internuklearen Abstand gibt ($\sim r^{-6}$), beweist die ähnliche Intensität der Korrelationspeaks von H_2O und Cellobiose mit Lithium, daß das Disaccharid - wie auch die Wassermoleküle - in die erste Koordinationssphäre des Lithiumkations einbezogen ist.

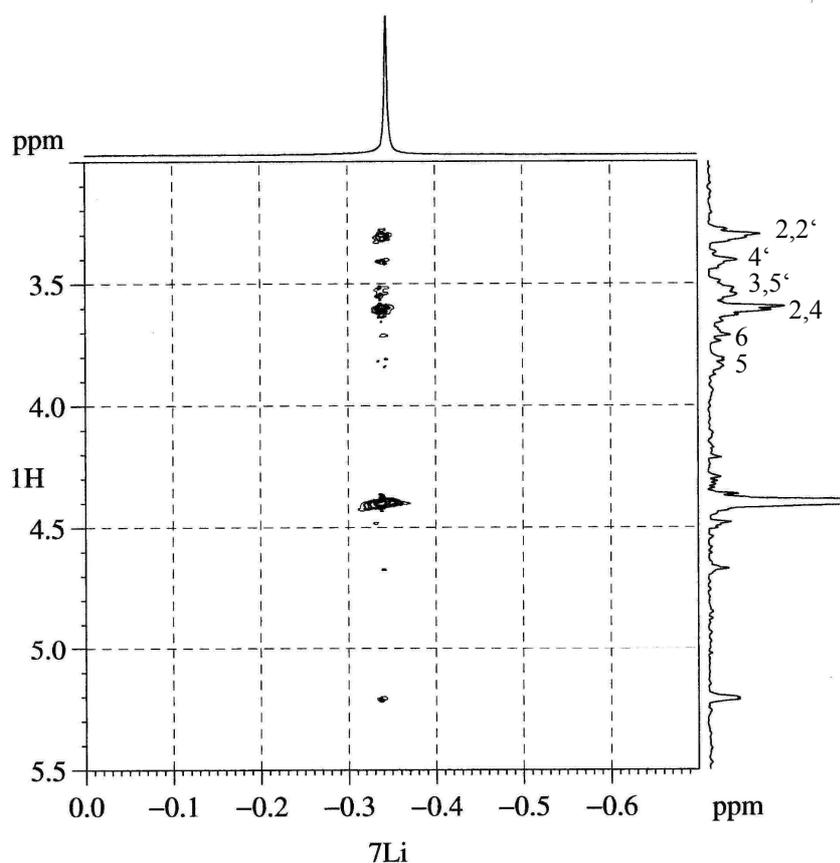


Abb. 5.2-4: ${}^7\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ HOESY-Spektrum von Cellobiose in $\text{LiCl}+5\text{D}_2\text{O}$

¹⁴⁴ Yu, Ch., Levy, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6533

¹⁴⁵ Brendler, E., Fischer, S., Leipner, H., *Cellulose*, im Druck

Beim Vergleich des HOESY-Spektrums mit dem ^1H -NMR-Spektrum von Cellobiose in $\text{LiCl}+5\text{D}_2\text{O}$ zeigt sich ein weiterer sehr interessanter Fakt. Der Intensitätsaufbau der Korrelationssignale der einzelnen C-H-Positionen ist nicht analog den Intensitätsverhältnissen der Protonen des 1D-Spektrums der Cellobiose beobachtbar. Das Signal der C-2-Protonen besitzt im 2D-Spektrum eine höhere Intensität als im 1D-Spektrum. Genau umgekehrt sind die Verhältnisse an der C-5-Position. Dies gibt einen Hinweis auf eine positionsabhängige Abstufung der Stärke der Wechselwirkung der Cellobiose mit dem Kation, d. h. die Wechselwirkung ist am C-2-Atom am stärksten.

5.2.2. ^{13}C -NMR-Untersuchungen

Für die ^{13}C -NMR-Untersuchungen der Cellulose in Salzhydratschmelzen wurden die Celluloselösungsmittel $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ ausgewählt.

Anhand der Anzahl und der Lage der Signale ist erkennbar, ob die Schmelzen zu den derivatisierenden Lösungsmitteln (Lösevorgang führt intermediär zur Bildung von Cellulosederivaten) oder zu den nichtderivatisierenden Lösungsmitteln für Cellulose zu zählen sind. In nichtderivatisierenden Lösungsmitteln enthalten die Spektren sechs Signale für die Ringkohlenstoffatome der Cellulose. Kommt es aufgrund der Derivatisierung zur Ausbildung von kovalenten Bindungen, führt dies unter Umständen zum Auftreten neuer Signale im Spektrum und zur Verschiebung der Cellulosesignale.

Durch starke Komplexbildung beim Lösen von Cellulose, z. B. in FeTNa ($\text{Fe}^{3+}/\text{Na-tartrat}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$), kommt es zu einer beträchtlichen Tieffeldverschiebung an der C6-Position. Im Falle des FeTNa beträgt diese ca. 15 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Cellulose in den o. g. Hydratschmelzen, verglichen mit anderen Lösungsmittelsystemen, sind in Tab. 5.2-2 zusammengefaßt. Die der Literatur entnommenen Spektren wurden mit 10 % Cellulose (DP = 40) aufgenommen.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen in den Schmelzen mit denen in den nichtderivatisierenden Lösungsmitteln wird klar ersichtlich, daß eine Derivatisierung auch in den ausgewählten Salzhydratschmelzen ausgeschlossen werden kann. Es wurden die erwarteten sechs Kohlenstoffsignale der Glucopyranoseringe detektiert.

Somit sind die Salzhydratschmelzen als neue Lösungsmittel für Cellulose den nichtderivatisierenden Lösungsmitteln zuzuordnen.

Im Detail zeigen sich jedoch Differenzen zu den angegebenen Literaturwerten. Besonders deutlich wird dies bei der C-1-Verschiebung.

Tab. 5.2-2: ^{13}C -NMR-Daten von Cellulose in geschmolzenen Salzhydraten im Vergleich mit Literaturdaten

Lösungsmittel-System	^{13}C -NMR-chemische Verschiebung in ppm						Spektrenausdehnung in ppm
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1 – C-6
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	101,0	72,5	73,7	77,3	73,2	60,3	40,7
$\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100,9	72,7	73,7	77,2	73,4	60,4	40,5
$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	99,6	71,1	72,7	76,5	72,0	60,0	39,6
$\text{NaOH}/\text{D}_2\text{O}^{74}$	104,5	74,7	76,3	79,8	76,2	61,5	43,0
$\text{DMAc}/\text{LiCl}^{74}$	103,9	74,9	76,6	79,8	76,6	60,6	43,3

Generell muß gesagt werden, daß ein Vergleich der Absolutwerte der chemischen Verschiebungen aufgrund verschiedener Probleme nicht möglich ist. Zum einen ist es bei NMR-Messungen in konventionellen Lösungsmitteln meist möglich, einen inneren Standard zu verwenden. Im Fall der Schmelzen war dies unmöglich, weshalb auf DMSO- D_6 als externer Standard zurückgegriffen wurde. Andererseits herrschen in den geschmolzenen Salzen völlig andere Suszeptibilitätsverhältnisse als in anderen Lösungsmitteln, welche aber mangels Daten bei entsprechenden Temperaturen nicht quantifiziert und korrigiert werden konnten. Es war aber trotz hoher Viskositäten möglich, gut aufgelöste Spektren der in den Schmelzen gelösten Cellulose zu erhalten (Abb. 5.2-5).

Ersichtlich sind Differenzen in der Spektrenausdehnung (Tab. 5.2-2) von Cellulose bei Messungen in den Salzschnmelzen im Gegensatz zu den konventionellen Lösungsmitteln. Aber auch der Vergleich der Spektrenausdehnung der Schmelzensysteme untereinander zeigte Unterschiede. Diese sind Ausdruck für verschieden starke Wechselwirkungen zwischen Cellulose und den jeweiligen Spezies in den Schmelzen.

Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden die Spektren länger akkumuliert. Dabei traten speziell in den Zinkchloridschnmelzen nach längerer Zeit zusätzliche Signale auf, die Celluloseabbauprodukten zuzuordnen sind. Um eine geeignete Meßdauer festlegen zu können, wurde der hier unerwünschte Celluloseabbau in Abhängigkeit von der Zeit NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 5.2-6). Nach 120 Minuten werden im Bereich von 67 bis 70 ppm und von 73 bis 75 ppm zusätzliche Signale deutlich sichtbar.

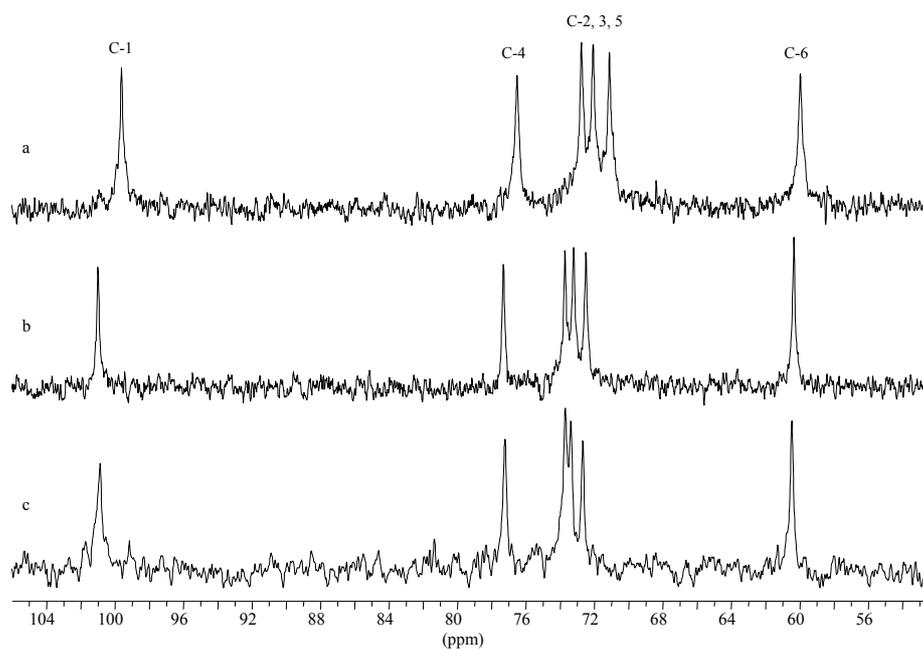


Abb. 5.2-5: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in a) $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

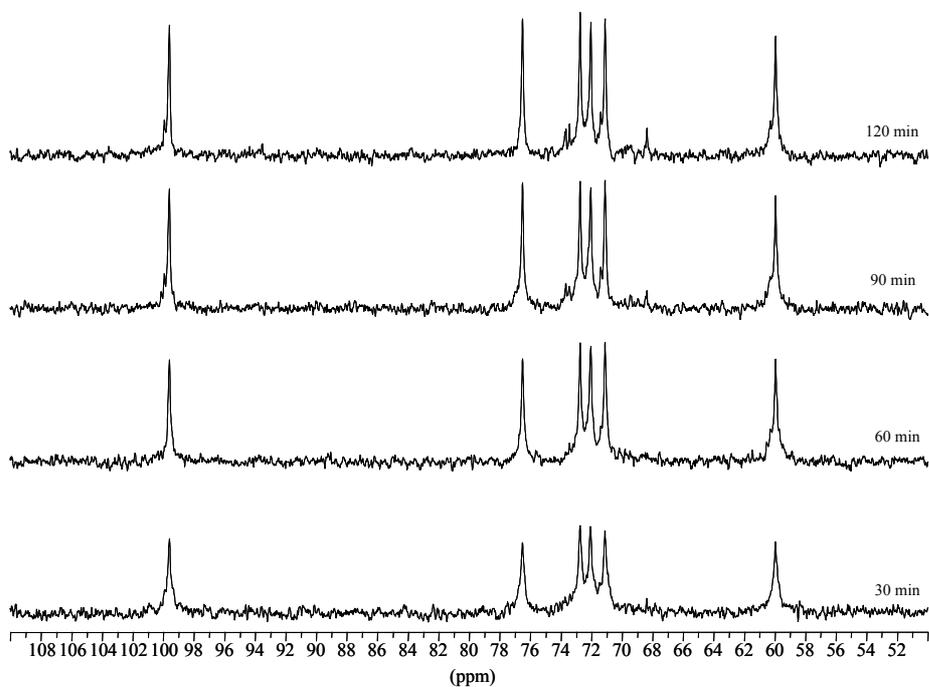


Abb. 5.2-6: ^{13}C NMR von Cellulose in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C in Abhängigkeit von der Zeit

Noch deutlicher als die Zeitabhängigkeit ist der Temperatureinfluß auf den Celluloseabbau in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$. Da bei geringerer Viskosität die Spektrenqualität merklich zu verbessern ist, wurde die Temperatur bis auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Dabei ist schon nach einer Stunde kein Spektrum der Cellulose aufzeichnenbar, es liegen nur noch Abbauprodukte vor (Abb. 5.2-7).

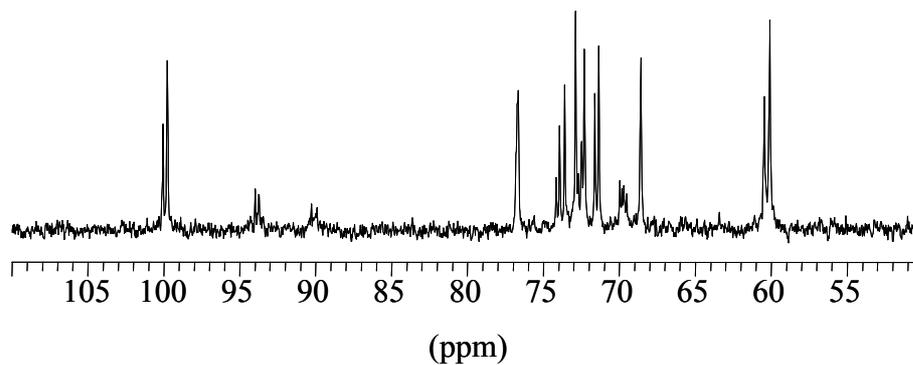


Abb. 5.2-7: ^{13}C NMR von Cellulose in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ nach 1h bei $90\text{ }^\circ\text{C}$

6. Strukturveränderung der Cellulosen durch Lösen in Salzhydratschmelzen

Die Ausgangscellulosen und die regenerierten Celluloseprodukte wurden durch Röntgendiffraktometrie (WAXS), Oberflächenuntersuchungen, ^{13}C -CP/MAS-NMR und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Außerdem wurden die Kristallitgrößen, die Cuen-DP-Werte und die Molmassenverteilung bestimmt. Weiterhin erfolgte die Charakterisierung der Cellulosen hinsichtlich der Polaritätseigenschaften mittels Solvatochromie. Eine ausführliche Methodenbeschreibung befindet sich im experimentellen Teil.

Die Kristallitgrößen wurden nach der Scherrer-Gleichung (Gl. 6-1) berechnet.¹⁴⁶

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_{\max})} \quad \text{Gl. 6-1}$$

($K = 0,89$, D = Kristallitgröße, λ = Wellenlänge, β = Linienbreite, θ_{\max} = Röntgenwinkel)

6.1. Charakterisierung der Ausgangscellulosen

Wie schon beim Lösen der verschiedenen Ausgangscellulosen festgestellt wurde, unterschieden sich die Cellulose 166, e-beam und e-beam 2 trotz ihrer differierenden Molmassen bezüglich der Löseeigenschaften kaum voneinander. Ein schlechteres Löseverhalten zeigte die Probe Avicel[®]. Um diese Unterschiede zu quantifizieren, wurden die Cellulosen I umfassend charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 6.1-1 zusammengestellt.

Die Kristallitgrößen der Probe Avicel[®] konnten nur ungenau bestimmt werden, da sich besonders für die Reflexe $10\bar{1}$, 021 und 002 die Ermittlung der Reflexlage und der Linienbreite schwierig gestaltete.

¹⁴⁶ Scherrer, P., *Göttinger Nachrichten* **1918**, 2, 98

Tab. 6.1-1: Charakterisierung der Ausgangscellulosen

Methode		Daten der Cellulosen I			
		166	e-beam	e-beam 2	Avicel [®]
spezifische -Oberfläche/ m ² •g ⁻¹ (BET)		5,2 (N)	5,6 (N)	4,0 (N)	5,0 (N)
		8,9 (GT)	14,2 (GT)	9,3 (GT)	-----
M _w (Trinitrat)/g•mol ⁻¹		751400	331150	191500	-----
M _n (Trinitrat)/g•mol ⁻¹		448800	197200	99800	DP _n = 300*
Kristallinität (NMR)/%		52,2	52,0	48,9	55,7
Kristallitgröße D/ nm	101	7,4	6,4	6,7	7,5
	10 $\bar{1}$	7,3	7,6	7,0	6,6
	021	9,0	8,4	9,9	5,8
	002	8,8	9,0	8,8	11,9
Acidität α		1,46	1,28	1,05	1,32
Polarisierbarkeit π^*		0,45	0,45	0,52	0,22

N.....Lufttrocknung, GT.....Gefriertrocknung, *Herstellerangabe

Die in Tab. 6.1-1 zusammengefaßten Daten der verschiedenen Cellulose I spiegeln die beschriebenen Löseeigenschaften wider. Zwischen den Proben 166 und e-beam zeigten sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Kristallinität (NMR-Werte, π^*), die das Löseverhalten wesentlich mitbestimmt. Die Probe e-beam 2 zeigte geringere kristalline Anteile, was sich sowohl im prozentualen Kristallinitätsgrad als auch im π^* -Wert ausdrückte. Die Unterschiede der beiden anderen dissolving pulp Proben war jedoch nicht so groß wie die Differenz, die sich beim Vergleich der Avicel[®]-Probe mit den anderen Cellulosen I verdeutlichte. Die Avicel[®]-Probe war kristalliner, was ein Grund für die schlechte Löslichkeit in den Schmelzen sein kann. Außerdem unterschied sich die Beschaffenheit (Pulver) der Probe von der Beschaffenheit der anderen Cellulosen (watteähnlich), was sich auf Zugänglichkeit und Reaktivität auswirken kann.

6.2. Charakterisierung der regenerierten Cellulosen

6.2.1. WAXS

Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der regenerierten Proben wurden anhand der Reflexlage und der Halbwertsbreite dieser Reflexe ausgewertet. Die Modifikationsbestimmung erfolgte durch Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme (Reflexanzahl und -lage) mit Literaturdaten.¹⁴⁷ Die Indizierung der Reflexe erfolgte hierbei nach Meyer, Mark und Misch.^{76,77}

Beim Lösen und Regenerieren von Cellulose I entsteht durch Modifikationsumwandlung Cellulose II. Die aus den Cellulose lösenden Schmelzen regenerierten Produkte wurden als Cellulose II identifiziert, was das visuell beobachtete Lösen bestätigt.

Wie in Kapitel 3 beschrieben, ist eine solche Modifikationsumwandlung auch durch Quellung der Cellulose möglich. Ein System mit unterschiedlich starken Quellungseigenschaften ist LiCl-H₂O. Anhand der Diffraktogramme war es möglich, an den aus Lithiumchlorid-Hydratschmelzen regenerierten Celluloseproben die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades (Cellulose I in Cellulose II) vom Wassergehalt der Schmelze festzustellen und mit dem visuell beobachteten Quellvermögen zu korrelieren. Die Diffraktogramme der regenerierten Produkte sind in Abb. 6.2-1 im Vergleich zur Ausgangscellulose e-beam dargestellt.

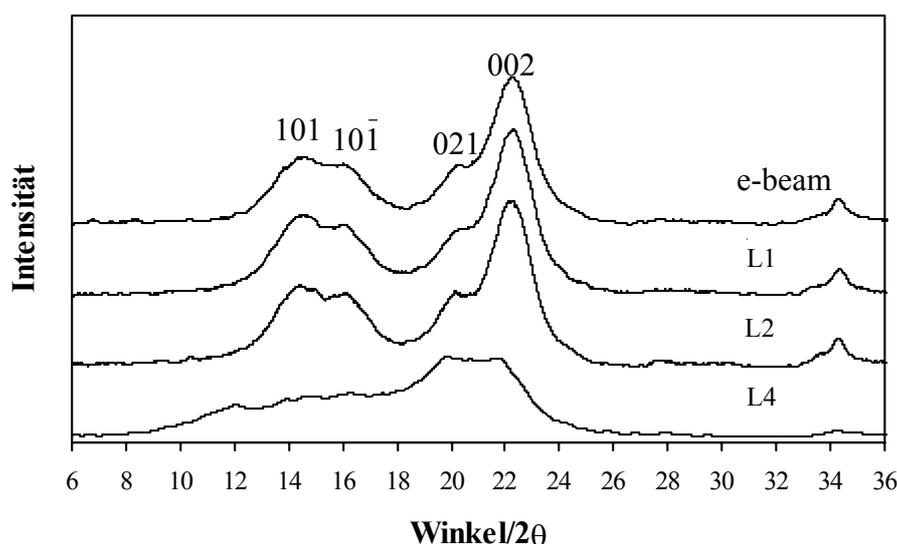


Abb. 6.2-1: Diffraktogramme regenerierter Cellulosen aus LiCl+2H₂O (L4), LiCl+3H₂O (L2), LiCl+5H₂O (L1) im Vergleich mit der Ausgangscellulose e-beam

¹⁴⁷ Fink, H.-P., *Habilitationsschrift der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof 1990*

Das Diffraktogramm der Ausgangscellulose zeigt die typischen vier Reflexe einer Cellulose I. Die aus der nur schwach quellenden Lithiumchloridschmelze regenerierte Probe L1 liegt eindeutig als Cellulose I vor. Bei Probe L2 gibt es im Vergleich zu L1 geringfügige Veränderungen bezüglich des Untergrundes und des Intensitätsverhältnisses der Reflexe 021 und 002. Die Lage des 021-Reflexes verschiebt sich außerdem zu kleineren 2θ -Werten, also in den Bereich des $10\bar{1}$ -Reflexes einer Cellulose II. Dies spricht für die beginnende Umwandlung der Cellulose I in die Modifikation II, wenn der Wassergehalt in der Schmelze abnimmt. Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung des Beugungsmusters der Probe L4. Bei diesem Experiment wurde unendliche Quellung beobachtet. Das regenerierte Produkt liegt als wenig kristalline Cellulose II vor, was diese Beobachtung bestätigt. Es ist also analog zum System NaOH/H₂O möglich, Cellulose I in Cellulose II umzuwandeln, ohne das Polymer vollständig zu lösen. Bei der konzentrationsabhängigen Umwandlung in LiCl/H₂O kann man somit auch von Mercerisierung sprechen.

Da die WAXS-Messungen stets unter einheitlichen Bedingungen durchgeführt wurden, konnten die Intensitäten verglichen und zur Abschätzung der Kristallinitäten der Proben relativ zueinander herangezogen werden.

Vergleicht man die Diffraktogramme (Abb. 6.2-2) der regenerierten Proben aus den Schmelzen LiClO₄•3H₂O (P2), aus ZnCl₂+4H₂O (Z3) und aus NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O (T4), so erkennt man deutliche Unterschiede in der Röntgenintensität und der damit verbundenen Kristallinität. Die aus der Thiocyanatmischung regenerierte Cellulose (T4) wies die höchste Kristallinität auf, was sich nicht nur durch die größere Intensität, sondern auch durch die bessere Aufspaltung der Reflexe $10\bar{1}$ und 002 (Reflexlage siehe Abb. 6.2-3) äußerte. Während die regenerierte Probe aus der Zinkchloridhydratschmelze (Z3) noch relativ kristallin war, zeigte die Cellulose aus der Perchloratschmelze (P2) nahezu röntgenamorphes Verhalten (sehr geringe Intensität, kaum Reflexaufspaltung).

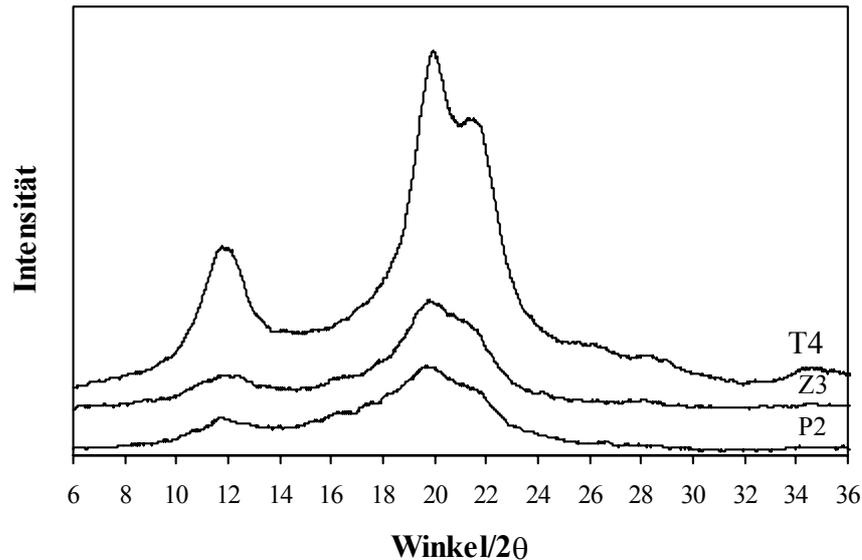


Abb. 6.2-2: Diffraktogramme von regenerierten Cellulosen aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P2), aus $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Z3) und aus $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}/\text{H}_2\text{O}$ (T4)

Durch eine Entflechtung der überlagerten Reflexe (Abb. 6.2-3) wurden die Halbwertsbreiten (Anhang) ermittelt und damit die mittleren Kristallitgrößen D nach der Scherrer-Gleichung bestimmt (Tab. 6.2-1).¹⁴⁶ Die nach dieser Methode gewonnenen D -Werte entsprechen dem Gewichtsmittel senkrecht zur Netzebenenschar des ausgewerteten hkl -Reflexes. Wegen der Vernachlässigung der Gitterstörungen, die sich durch Reflexverbreiterung deutlich macht, sind die Werte mit einem Fehler von bis zu 10 % behaftet.

Die Güte der Kurvenanpassung ist hauptsächlich von der durch die Kristallinität bedingten Auflösung des Diffraktogramms abhängig. Dadurch ist bei der Bestimmung der Halbwertsbreiten und damit der Kristallitgrößen bei wenig kristallinen Proben mit Abweichungen zu rechnen.

Ein Beispiel für die Peakentflechtung von Röntgendiffraktogrammen zeigt Abb. 6.2-3.

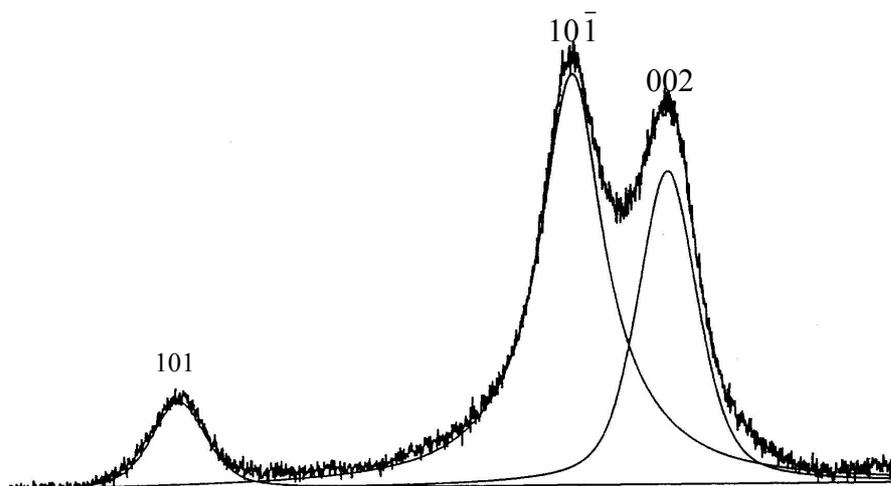


Abb. 6.2-3: Peakentflechtung des Diffraktogramms einer Cellulose II nach dem Pseudo-Voigt-Modell (Programm PROFILE)

Die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmung für die regenerierten Celluloseproben sind konform zu den durch die Kristallinitätsabschätzung getroffenen Erwartungen. Die größten Kristallite wurden in Probe T4, gefolgt von Z3 und P2 gefunden (Tab. 6.2-1).

Tab. 6.2-1: Kristallitgrößen (D) regenerierter Cellulosen

Probenbezeichnung	D/nm		
	101	$10\bar{1}$	002
T4	7.4	6.8	9.4
Z3	4.4	5.7	6.6
P2	5.3	5.1	6.2

Cellulosen II unterschiedlicher Kristallinität resultierten in Abhängigkeit von der Schmelzenzusammensetzung auch aus dem chloridischen System $\text{LiCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Ähnlich dem Thiocyanatsystem T4 konnte auch aus dem System $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+8\text{H}_2\text{O}$ eine hochkristalline Cellulose II erhalten werden. Wurde der Wassergehalt bis hin zur Zusammensetzung $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ verringert, nahm die Kristallinität der regenerierten Produkte ab. Eine Gegenüberstellung zweier Proben aus diesen Schmelzen zeigt Abb. 6.2-4.

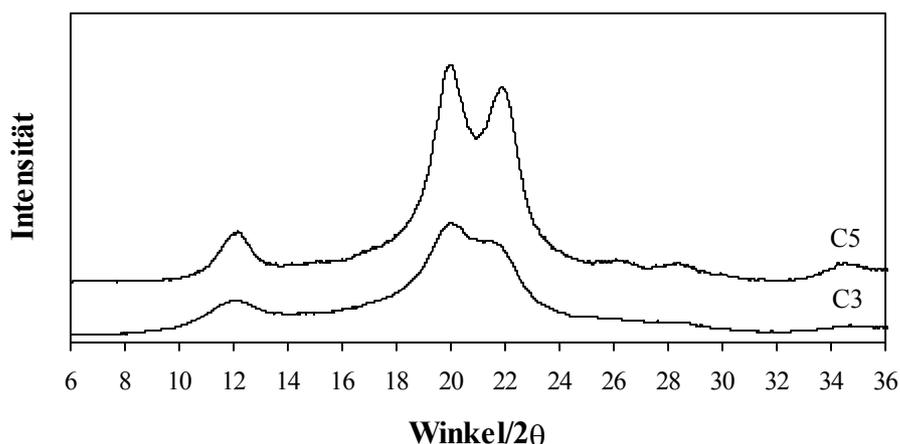


Abb. 6.2-4: Diffraktogramme regenerierter Cellulosen aus $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+8\text{H}_2\text{O}$ (C5) und $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ (C3)

Als mögliche Ursache für die großen Kristallinitätsunterschiede der Proben C3 und C5 könnten verschieden hohe Wassergehalte (Aciditäten) der Schmelzen gesehen werden. Die Schmelze mit dem geringeren Wassergehalt sollte eine höhere Acidität haben und die Cellulose in größerem Maße abbauen. Es ist denkbar, daß bei stärkerem Abbau die Rekristallisation durch Ordnung der Celluloseketten und Neuausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Celluloseketten in der Schmelze länger dauert als bei geringerem Abbau, also niedrigerer Acidität der Schmelze. Andererseits war auch die Viskosität der Mischung C3 höher als die des Systems C5. Geht man davon aus, daß der Modifikationswechsel, ausgehend von Cellulose I, durch das Aufbrechen und Neubilden von Wasserstoffbrückenbindungen über einen weniger geordneten Zustand verläuft, kann die geringere Kristallinität von C3 damit erklärt werden, daß sich auch die hohe Viskosität nachteilig auf die Neuordnung und Bildung der Modifikation II auswirkt. Die Umwandlung und anschließende Neuordnung des Polymersystems sollte dann länger dauern. Bei der diskutierten Probe C3 hatte das System nicht genügend Zeit, um einen zu Probe C5 vergleichbaren Rekristallisationsprozeß zu durchlaufen.

6.2.2. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die Spektren der regenerierten Cellulosen aus $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}/\text{H}_2\text{O}$ (T4), $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ (Z3), $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (abgebaute Cellulose, M1) und $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P2) wurden aufgenommen und verglichen (Abb. 6.2-5). Dabei wurden Unterschiede an den C-4 Atom der Cellulose der jeweiligen Proben beobachtet. Die Intensitätsverteilung dieses Signals kann mit

dem Auftreten von kristallinen und nicht kristallinen Regionen in den Celluloseproben erklärt werden.⁹¹

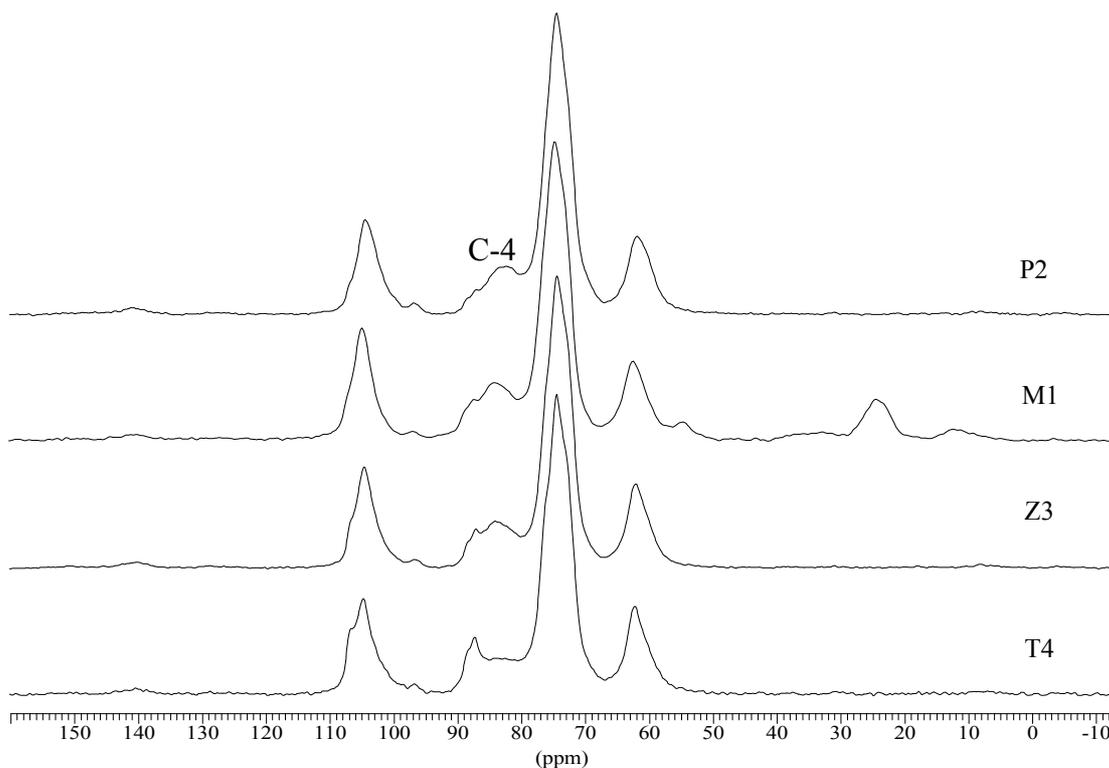


Abb. 6.2-5: ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren von aus verschiedenen Schmelzen regenerierten Cellulosen (P2: LiClO₄•3H₂O, M1: LiClO₄•3H₂O/MgCl₂•6H₂O, Z3: ZnCl₂+4H₂O, T4: NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O)

Die kristalline Komponente kann zwischen 87,5 und 88,5 ppm beobachtet werden, die der nicht kristallinen bei ca. 84 ppm. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse beider Signale, kann die Kristallinität abgeschätzt werden (Tab. 6.2-2). Die Intensität des Signals zwischen 87,5 und 88,5 ppm nimmt von Probe T4 zu Probe P2 ab, d. h. die regenerierte Cellulose aus dem Thiocyanatsystem (T4) hat die höchste Kristallinität, die Cellulose aus dem Lithiumperchlorat (P2) ist nahezu ungeordnet. Diese Aussagen stimmen mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen gut überein.

Durch eine Peakzerlegung der C-4-Signale wird die Auswertung der Intensitätsverhältnisse und damit die Abschätzung der kristallinen Anteile in den Celluloseproben möglich. Die sich daraus ergebenden Kristallinitäten sind für die diskutierten Proben in Tab. 6.2-2 zusammengefaßt.

Tab. 6.2-2: Kristallinitätsabschätzung der regenerierten Cellulosen

Probenbezeichnung	T4	Z3	M1	P2
Kristallinität (NMR)/%	38	38	---*	10

Auswertung der Intensitätsverhältnisse nicht zuverlässig möglich, da zusätzlich Signale von Abbauprodukten (Oligomere) zu beobachten waren.

Auch diese Werte bestätigen die Ergebnisse der WAXS-Messungen.

6.2.3. Oberflächenuntersuchungen

Die mittels Standard-BET-Methode bestimmten Werte für die spezifische Oberfläche der aus den Schmelzen regenerierten Produkte sind in Tab. 6.2-3 dargestellt. Als Ausgangscellulose diente hierbei die Celluloseprobe e-beam mit einer spezifischen Oberfläche von 5,6 m²/g.

Tab. 6.2-3: Spezifische Oberfläche von regenerierten Cellulosen

Probenbezeichnung	Spezifische Oberfläche /m ² •g ⁻¹
P2	6,6
T4	14,9
Z3	16,2
C3	12,5
C5	5,5
L4	4,0
L1	5,4

Die Oberflächendaten der regenerierten Cellulosen beziehen sich auf gefriergetrocknete Proben, da es bei Lufttrocknung oder Trocknung im Trockenschrank zu Verhornung kommt und die durch das Lösen und Regenerieren entstandene Porenstruktur zerstört wird. Außerdem wäre aufgrund dieser Tatsache die Vergleichbarkeit der Daten nicht gegeben. Beispielsweise erhielt man für die Probe T4, die bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet wurde, einen Wert für die spezifische Oberfläche von 1,4 m²/g. Bei Gefriertrocknung wurde für die gleiche regenerierte Cellulose eine Oberflächengröße von 14,9 m²/g bestimmt. Die extremen Differenzen der Werte der spezifischen Oberflächen unterschiedlich getrockneter Proben machen das Ausmaß der Verhornung deutlich.

Vergleicht man die Werte der Tab. 6.2-3 untereinander und setzt diese in Beziehung zu Eigenschaften wie der Kristallinität (abgeschätzt aus der Röntgenintensität) wird deutlich, daß keine direkte Korrelation über alle Proben besteht, da außer der Kristallinität noch andere Größen wie z. B. das Kristallisationsverhalten der Schmelze Einfluß auf die Dimension der Oberfläche haben. Es ist aber möglich, einige Proben miteinander zu vergleichen. Geht man davon aus, daß Proben mit einem hohen amorphen Anteil eine große Oberfläche aufweisen sollten, müßte beim Vergleich von P2, T4 und Z3 die Oberfläche $P2 > Z3 > T4$ sein. Dabei fällt die Probe aus dem Perchloratsystem P2 heraus, da sie eine viel geringere Oberfläche hat. Diese Abweichung kann mit dem differierenden Kristallisationsverhalten der Perchloratschmelze im Vergleich zu Zinkchlorid- und Thiocyanat-Schmelzen erklärt werden. Die Perchloratschmelze unterkühlte nicht und kristallisierte schlagartig nadelförmig aus. Dabei wurde die Cellulose als kompaktes, fliesartiges Material regeneriert. Aus den anderen Schmelzen resultierten pulverförmige Produkte, welche dadurch eine größere Oberfläche hatten.

Bei den Proben C3 und C5, die aus ähnlichen chloridischen Systemen regeneriert wurden, zeigten sich ebenfalls deutliche Unterschiede in der spezifischen Oberfläche. Hierbei kann man die Oberfläche direkt mit der Kristallinität (Abb. 6.2-4) im Zusammenhang diskutieren. Die weitaus amorphere Probe C3 hatte auch eine deutlich größere Oberfläche.

Dies zeigt, daß ein direkter Vergleich nur zwischen Proben von ähnlichen Systemen möglich ist, da auch die Eigenschaften der Schmelzen beim Erstarren Einfluß auf die Größe der Oberfläche haben.

6.2.4. Molmassenverteilung

Die Untersuchungen zur Molmassenverteilung wurden an ausgewählten Proben durchgeführt. Zum einen wurde der Einfluß der Eigenschaften der unterschiedlichen Schmelzen auf den Kettenabbau der Cellulose untersucht. Zum anderen wurde die Abhängigkeit der Kettenverkürzung von der Lösezeit und der verwendeten Ausgangscellulose durch Vergleich mit Literaturwerten beschrieben.

Während dieser Arbeit wurde hauptsächlich Cellulose e-beam als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Molmassenparameter der daraus regenerierten Proben P2, Z3 und T4 sind in Tab. 6.2-4 mit Cellulosen II verglichen, bei denen Cellulose 166 als Ausgangscellulose diente.

Tab. 6.2-4: Molmassenparameter regenerierter Cellulosen im Vergleich mit den jeweiligen Ausgangscellulosen (bestimmt als Cellulosetrinitrat)

Probenbezeichnung	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_w / M_n
Cellulose 166 ¹²⁷	751400	448800	1,66
analog P1 (4h) ¹²⁷	284000	174950	1,81
LiI•2H ₂ O (Cellulose 166) ¹²⁷	568300	314400	1,63
M1	35410	17190	2,04
Cellulose e-beam	331150	197200	1,68
P2	327700	210850	1,55
T4	166250	106400	1,56
Z3	189350	128700	1,47

Um die Molmassenverteilung der Proben P2, Z3 und T4 (Abb. 6.2-6) vergleichen zu können, wurde eine einheitliche Lösezeit gewählt. Die Lösetemperaturen konnten aufgrund unterschiedlicher Schmelzpunkte nicht vereinheitlicht werden.

Wie die Tab. 6.2-4 zeigt, ist die Abnahme der Molmasse im System NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O (T4) am größten. Dies kann an der mit 140 °C sehr hohen Reaktionstemperatur liegen.

Im sehr aciden Medium ZnCl₂+4H₂O (siehe Kapitel 5) wurde die Cellulose auf ca. die Hälfte des Ausgangsmolekulargewichts abgebaut (Z3). Die Molmassenverteilungskurve der Cellulose aus Lithiumperchlorat (P2) blieb im Vergleich zur Verteilungskurve der Ausgangscellulose nahezu unverändert, d. h. es liegt kein Celluloseabbau vor.

Wie in den Darstellungen der Molmassenverteilung (Abb. 6.2-7 und Abb. 6.2-6) ersichtlich, konnte bei den Proben mit verringerter Molmasse eine generelle Verbreiterung der Verteilungskurven im Vergleich zur Ausgangsverteilung beobachtet werden.

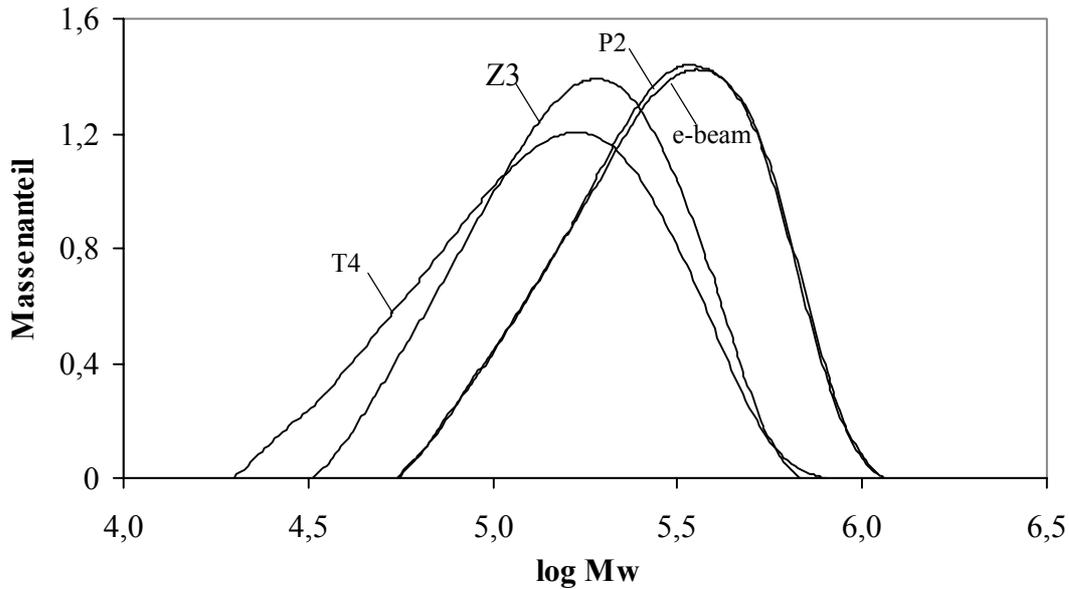


Abb. 6.2-6: Molmassenverteilung regenerierter Cellulosen (Ausgangscellulose e-beam)

Die Molmassenverteilung der Versuchsreihe mit Cellulose 166 (Abb. 6.2-7) wurde nach längeren Lösezeiten (bis zu 4 h) als bei den Versuchen P2, Z3 und T4 (Abb. 6.2-6) ermittelt. Deutlich wird dies beim Vergleich der beiden Produkte aus Lithiumperchlorat P1 und P2. Die Probe P1, die mehrere Stunden in Kontakt mit der Schmelze war, zeigt eine deutlich breitere Verteilung der Molmasse als Probe P2. Während Probe P2 kaum abgebaut wurde, ist bei Probe P1 die Verringerung der Molmasse klar erkennbar.

Um die Dimension des Celluloseabbaus einordnen zu können, ist in Abb. 6.2-7 eine speziell in der Schmelze abgebaute Cellulose (M1) zum Vergleich dargestellt.

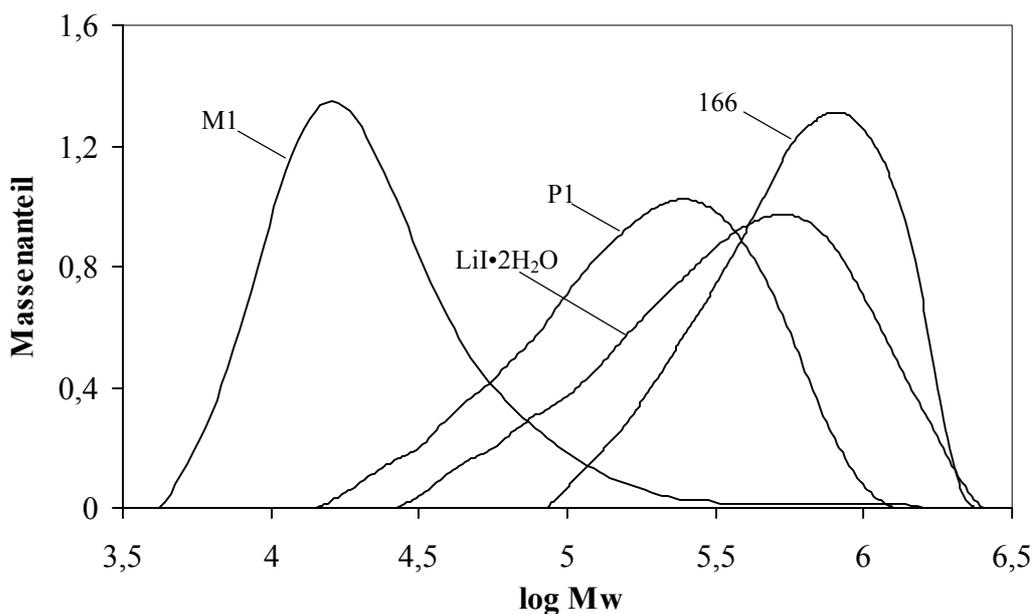


Abb. 6.2-7: Molmassenverteilung regenerierter Cellulosen (Ausgangscellulose 166)

6.2.5. Solvatochromieuntersuchungen

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, eignen sich solvatochrome Sondenmoleküle nicht nur zur Beschreibung der Aciditäts- und Polaritätsverhältnisse von Lösungsmitteln, sondern auch zur Charakterisierung von polaren Festkörperoberflächen.

Zur Charakterisierung der Celluloseproben dienen analog der Bestimmung der Aciditätsparameter in den Schmelzen die Farbstoffsonden Michlers Keton (MK) und der Eisenkomplex (Fe).

Der Aciditätsparameter α ist ein Maß für die Wirkung als Elektronenpaarakzeptor bzw. als Wasserstoffbrückendonator. Dieser Wert ist korrelierbar mit der Akzeptorzahl AN nach Gutmann. Der Wert π^* (Polarisierbarkeit) beschreibt die Möglichkeit, eine Ladung auf Grund dielektrischer Wechselwirkungen zu stabilisieren. Dies soll mit Abb. 6.2-8 verdeutlicht werden.

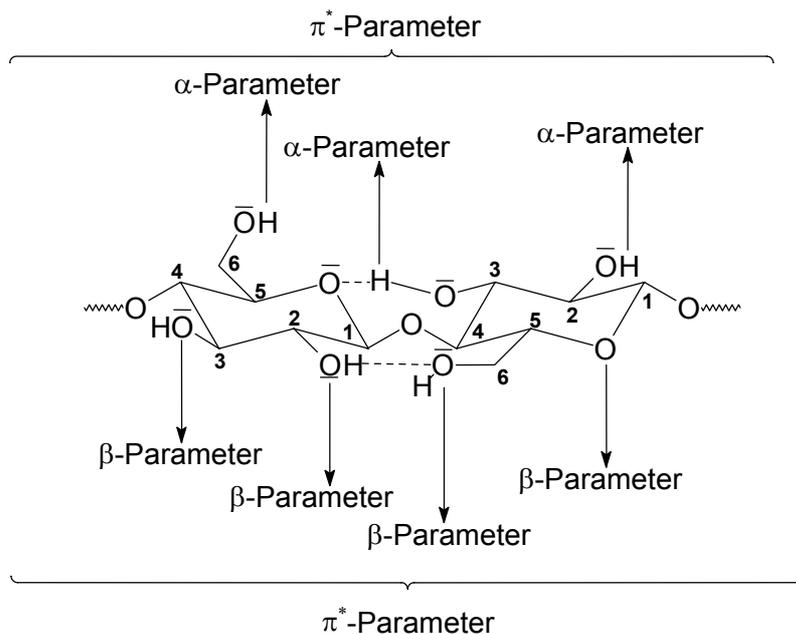


Abb. 6.2-8: Polaritätsparameter an Cellulose

Cellulosen I verschiedener Herkunft bzw. Herstellungsmethoden weisen unterschiedliche Werte für α und π^* auf. Deshalb war zu erwarten, daß sich die berechneten Polaritätsdaten der in verschiedenen Schmelzen gelösten und anschließend regenerierten Cellulosen entsprechend unterscheiden.

Vergleicht man zunächst die Polaritätsdaten der erhaltenen Cellulosen II mit denen der Ausgangscellulose I, zeigen sich deutliche Unterschiede.

Die regenerierten Proben unterscheiden sich in ihren Werten für α und π^* ebenfalls (Tab. 6.2-5).

Tab. 6.2-5: Aciditäts- und Polaritätsparameter von regenerierten Cellulosen im Vergleich zur Ausgangscellulose e-beam

Probenbezeichnung	α	π^*	AN
e-beam	1,28	0,45	52,24
P2	1,43	0,30	55,31
T4	1,50	0,07	55,75
Z3	1,25	0,41	50,73
M1	1,21	0,27	48,26

Anhand der Bandenform der UV/VIS-Spektren des Eisen-Farbstoffs ist ersichtlich, daß die Ausgangscellulose eine gleichmäßigere Aciditätsverteilung als die Cellulosen II besitzt.

Erfahrungswerte zeigten, daß ein Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit π^* und der Kristallinität der Celluloseproben besteht und eine gute Korrelation dieser Parameter möglich ist.¹⁴⁸ Proben mit hohem Ordnungsgrad werden kleine π^* -Werte (zurückzuführen auf mikrokristalline Bereiche) und höhere α -Werte zugeordnet. Wenig kristalline Proben verhalten sich entsprechend umgekehrt.

Für hoch kristalline Proben von Cellulose I wurde gefunden, daß die π^* -Werte etwa einen Wert von $\leq 0,3$ annehmen. Wird dieser Wert größer, steigt gleichzeitig der Anteil ungeordneter Bereiche in den Proben. Nähert sich dieser Wert $0,7 \leq \pi^* \leq 0,8$, so sind die Celluloseproben als amorph zu betrachten.

Die Cellulose I (e-beam) ist nach dieser Einteilung als mittelmäßig kristallin einzuordnen. Da selbst der π^* -Wert der aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regenerierten Cellulose (P2), die laut WAXS und NMR nahezu amorph ist, wesentlich kleiner ist als 0,7, kann offenbar die Einteilung der π^* -Skala für Cellulose I nicht ohne weiteres auf Cellulose II übertragen werden.

Wertet man die π^* -Werte der regenerierten Cellulosen anhand des Zahlenwertes analog dem Vorgehen bei den Cellulosen I aus, ergibt sich folgende Kristallinitätsabstufung:

$$Z3 < P2 < M1 < T4.$$

Bis auf den Wert für Z3 (Zinkchloridschmelze) bestätigt dies die Röntgen- und NMR-Aussagen. Dabei lag die Probe Z3 im Kristallinitätsbereich zwischen M1 und T4. Zum einen ist es möglich, daß geringe Salzreste (als AgCl mittels AgNO_3 -Lösung nicht mehr nachweisbar) nach dem Regenerieren auf der Polymeroberfläche zurückblieben und dadurch

¹⁴⁸ Spange, S., Fischer, K., Persönliche Mitteilungen

Meßfehler aufgetreten sind. Es ist denkbar, daß das beim Entfernen des Salzes entstandene Zinkhydroxid, welches bekanntermaßen schlecht auswaschbar ist, auf der Celluloseoberfläche die Adsorption der Farbstoffmoleküle beeinflußt oder verhindert hat. Wahrscheinlicher können andererseits Fehler bei der Wahl der Konzentration des zu adsorbierenden Eisenfarbstoffs auftreten, da die Lage der langwelligsten UV/VIS-Bande des Eisenfarbstoffs stark konzentrationsabhängig ist. Die in Tab. 6.2-5 zusammengestellten Daten basieren auf spektroskopischen Messungen mit gleichen Farbstoffkonzentrationen, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Adsorptionsvorgänge sind oberflächenabhängig. Betrachtet man aber die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen der Proben (Tab. 6.2-3), ist ein dadurch hervorgerufener Fehler nicht auszuschließen. Die abweichende Probe Z3 hat die größte spezifische Oberfläche. Dadurch ist es möglich, daß für diese Probe die Farbstoffkonzentration zu gering war und daher die Polaritätsdaten mit dem größten Fehler behaftet sind.

6.2.6. Rasterelektronenmikroskopie

Vergleicht man die Ausgangscellulose mit den regenerierten Produkten, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Morphologie.

Die Ausgangscellulose e-beam besitzt eine glatte Faserstruktur (Abb. 6.2-9). Das Lösen und Regenerieren in der Perchloratschmelze führte zu einer völligen Veränderung der morphologischen Struktur (Abb. 6.2-10). Es sind keine Fasern erkennbar. Das Aussehen ist eher als blättchenförmig zu beschreiben. Die aus der Thiocyanatmischung regenerierte Cellulose zeigt eine aufgequollene, teilweise zerstörte Faserstruktur, die sehr porös erscheint (Abb. 6.2-11). Die noch erkennbaren Fasern der Probe M1 (in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgebaute Cellulose) sind durch die Schmelze stark angegriffen (Abb. 6.2-12).

Die Probe aus dem Zinkchloridsystem zeigt keinerlei Faserstrukturierung (Abb. 6.2-13). Völlig andere Verhältnisse liegen bei den Cellulosen II aus den gemischten Chloridsystemen vor. Während die Aufnahme der Probe C3 (Abb. 6.2-14) eine total aufgequollene Struktur zeigt, ist bei der Cellulose aus dem System $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ eine Schichtstruktur erkennbar (Abb. 6.2-15).

Betrachtet man die Ergebnisse der REM-Untersuchungen im Zusammenhang mit denen der BET-Messungen, zeigt sich eine verständliche Korrelation. Die geringsten spezifischen Oberflächen wurden für die schicht- bzw. blättchenartigen Celluloseproben P2 und C5

erhalten. Die poröser oder gequollen erscheinenden Faserstrukturen besitzen eine größere Oberfläche als die Ausgangscellulose. (Maßstab der REM-Aufnahmen: 1 cm = 20 µm)

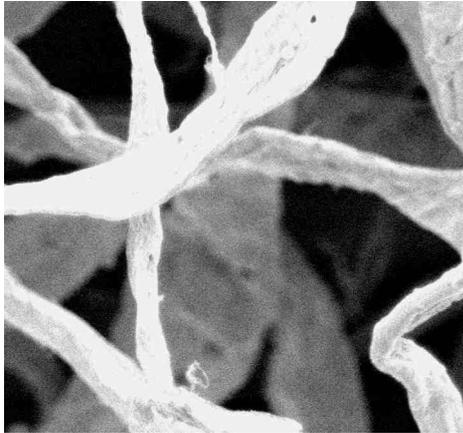


Abb. 6.2-9: REM-Aufnahme der Ausgangscellulose e-beam

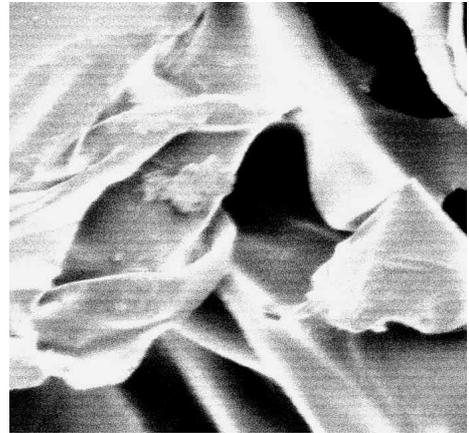


Abb. 6.2-10: REM-Aufnahme der Probe P2

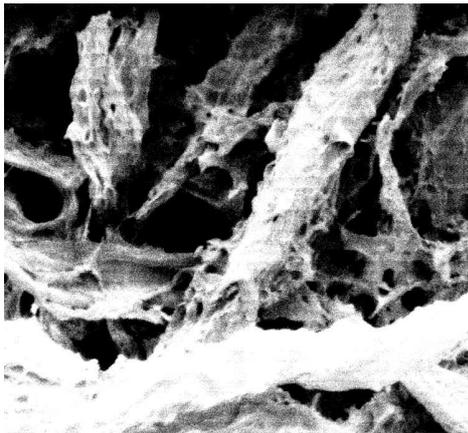


Abb. 6.2-11: REM-Aufnahme der Probe T4



Abb. 6.2-12: REM-Aufnahme der Probe M1

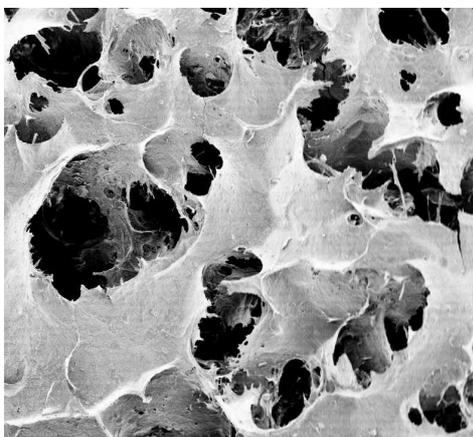


Abb. 6.2-13: REM-Aufnahme der Probe Z3

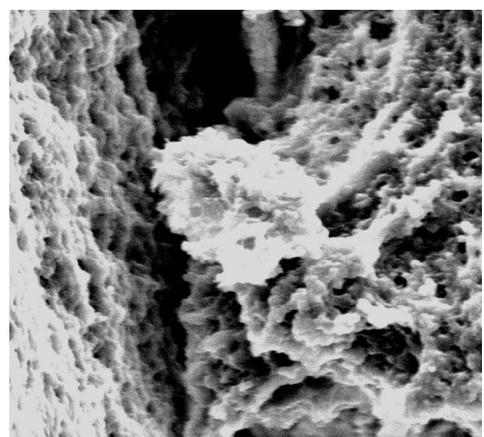


Abb. 6.2-14: REM-Aufnahme der Probe C3

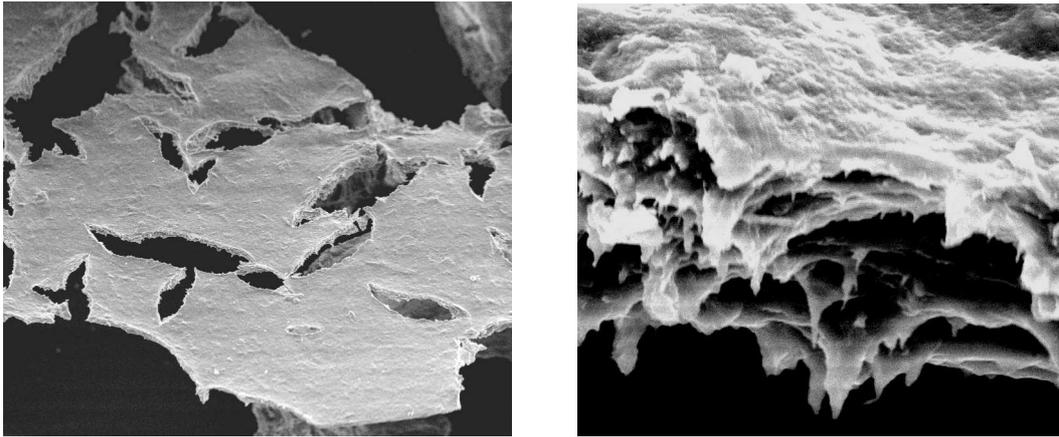


Abb. 6.2-15: REM-Aufnahme der Probe C5, links Draufsicht, rechts Seitenansicht

Aus den REM-Messungen wird ersichtlich, daß in Abhängigkeit von der Art der Schmelze Produkte unterschiedlicher Morphologie regeneriert werden können. Die resultierende makroskopische Morphologie sollte zum einen von den Wechselwirkungen des Polymers mit den Spezies der Schmelze abhängen, andererseits aber auch vom Kristallisationsverhalten der einzelnen Systeme beeinflusst werden. Deshalb sollte es möglich sein, weitere morphologische Formen durch Änderung des Regenerierregimes zu erhalten.

Die fibrillare Struktur der aus den Schmelzen regenerierten Proben bleibt jedoch immer erhalten, was mit AFM-Messungen bestätigt wurde.¹⁴⁹ Auch Untersuchungen zum Lösungszustand der Cellulose in den Salzschnmelzen durch Lichtstreuexperimente bestätigten diese Erwartungen.¹³¹

¹⁴⁹ Fischer, S., Persönliche Mitteilungen

7. Cellulosederivate in Salzhydratschmelzen

7.1. Löslichkeitsuntersuchungen

Um weitere Aussagen zum Lösemechanismus zu erhalten, wurde die Löslichkeit von verschiedensten Cellulosederivaten untersucht. Dabei sollte geklärt werden, inwieweit das Vorhandensein der Hydroxylgruppen der Cellulose für die Löslichkeit des Polymers verantwortlich ist. Durch die Derivatisierung werden die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen der Cellulose teilweise oder vollständig substituiert. Der Substitutionsgrad (DS) kann zwischen 0 (Cellulose) und 3 variieren und kennzeichnet die durchschnittliche Anzahl der modifizierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit (AGU). Erreicht der DS den Wert drei, sind keine OH-Gruppen verfügbar, die in die Koordinationssphäre der Kationen der Hydratschmelzen eindringen könnten. Solche Derivate sollten daher in den Salzschnmelzen unlöslich sein. Eine Ausnahme können Cellulosederivate bilden, deren Substituenten selbst OH-Gruppen tragen. Diese könnten wiederum zur Löslichkeit des Derivates führen. Zu diesen Derivaten zählen Hydroxyalkylcellulosen wie beispielsweise Hydroxyethylcellulosen. Im Falle dieser Hydroxyalkylether wird der molare Substitutionsgrad (MS) verwendet. Dieser gibt die durchschnittliche Anzahl der Substituenten pro AGU an. Substituenten wie die Hydroxyethyleinheit, die selbst reaktive Gruppen tragen, können genau wie die Glucose-Hydroxylgruppen Reaktionen mit dem Derivatisierungsreagenz eingehen. Daher ist $MS > DS$. Am Beispiel von Hydroxyethylcellulose wird der Unterschied zwischen DS und MS in Abb. 7.1-1 verdeutlicht.

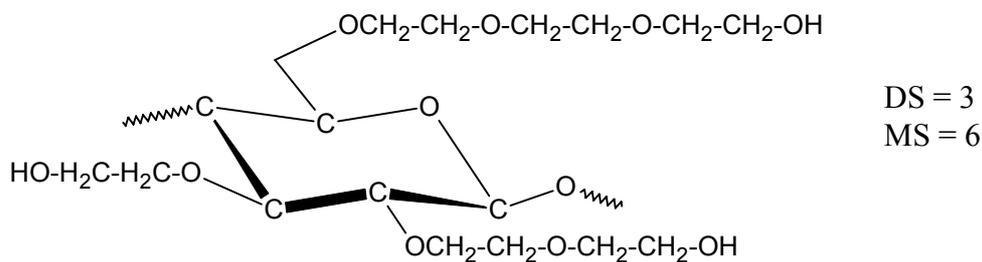


Abb. 7.1-1: Bedeutung von DS im Vergleich zu MS am Beispiel von HEC

Bei den Löseexperimenten wurden Cellulosederivate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen eingesetzt, um beispielsweise auch den Einfluß der sterischen Abschirmung bei sperrigen Substituenten zu prüfen (Tab. 7.1-1).

Weiterhin wurden Derivate mit gleicher funktioneller Gruppe, aber unterschiedlichem Substitutionsgrad untersucht. Es wurde auch die Verteilung der Substituenten entlang der Kette variiert. Zusätzlich wurde das Löseverhalten eines regioselektiv funktionalisierten Cellulosederivates geprüft.

Tab. 7.1-1: Für Löslichkeitsexperimente verwendete Cellulosederivate

Cellulosederivat	Abkürzung	Kurzformel
Tosylcellulose	TOS	Cell-O-SO ₂ -Ph-CH ₃
Cellulosetriacetat (Fluka)	CTA	Cell-O-Ac
Celluloseacetat (Fluka)	CA	Cell-O-Ac (DS = 1,2)
Chitin (Fluka)	Ch1	(C ₈ H ₁₃ NO ₅) _n
Chitosan (Fluka)	Ch2	(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n
Carboxymethylcellulose (Natriumsalz)	CMC	Cell-O-CH ₂ COONa
Carboxymethylcellulose (Natriumsalz), regioselektiv	2,3-CMC-3	Cell-O-CH ₂ COONa
Hydroxyethylcellulose / Tylose	HEC	Cell-O-CH ₂ -CH ₂ -OH
2-O-Hydroxyethylcellulose	2-HEC	Cell-O-CH ₂ -CH ₂ -OH
Methylcellulose (Aldrich)	MC	Cell-O-CH ₃
Ethylcellulose (Fluka)	EC	Cell-O-CH ₂ -CH ₃
Tritylcellulose	TRC	Cell-O-C(Ph) ₃
Monomethoxytritylcellulose	TRC-OMe	Cell-O-C(Ph) ₂ Ph-OCH ₃

7.1.1. Untersuchungen an Carboxymethylcellulosen

Carboxymethylcellulose ist mit einer Jahresproduktion von ca. 300.000 t weltweit aus kommerzieller Sicht der wichtigste Celluloseether. Wissenschaftliches Interesse erlangte die CMC wegen der polyelektrolytischen Eigenschaften. CMC ist aufgrund der Wasserlöslichkeit in einem breiten DS-Bereich analytisch gut untersucht.

Großtechnisch wird Carboxymethylcellulose in einem heterogenen Einstufenprozeß durch Umsatz von in einer Mischung aus NaOH, Natriummonochloracetat, Wasser und einem

Überschuß an Isopropanol bzw. t-Butanol suspendierter Cellulose hergestellt. Auf diesem Wege ist es möglich, CMC mit verschiedenen hohen Substitutionsgraden darzustellen. Die Verteilung der Substituenten entlang der Kette ist dabei stets statistisch, d. h. die Substituenten sind in Abhängigkeit vom DS gleichmäßig auf alle Kettenbausteine verteilt.¹⁵⁰

Seit einigen Jahren existiert mit der „induzierten Phasenseparation“ ein weiteres Synthesekonzept, das die Herstellung neuartiger CMC erlaubt. In dem von Heinze et al. entwickelten Verfahren wird Cellulose im Lösungsmittel DMAc/LiCl mit Chloressigsäure bzw. deren Natriumsalz und (im Unterschied zum Slurry-Verfahren) mit festem NaOH in verschiedenen Verhältnissen umgesetzt.¹⁵¹ Dabei entstehen Carboxymethylcellulosen mit blockartiger Struktur, d. h. es existieren neben substituierten Cellulosebereichen unmodifizierte Kettenabschnitte des Polymers. Diese Produkte zeigen ein völlig abweichendes Löseverhalten im Vergleich zu den statistischen CMC. Bei gleichmäßiger Substituentenverteilung (konventionelle Proben) sind die Natriumsalze der Carboxymethylcellulosen bereits ab einem DS von 0,4 bis 0,5 wasserlöslich.¹⁵² Für die regioselektiv substituierten 2,3-O-CMC-Produkte gilt nach Überführung in die entsprechenden Natriumsalze (liegen nach Schutzgruppenentfernung als freie Säuren vor) gleiches Löseverhalten.¹⁵³ Für die blockartig substituierten CMC wurde erst ab einem DS zwischen 1,5 und 1,7 Wasserlöslichkeit festgestellt. Proben mit geringeren Substitutionsgraden sind praktisch unlöslich in Wasser und anderen konventionellen Lösungsmitteln.¹⁵²

Außer Wasser sind keine nichtderivatisierenden Lösungsmittel für Carboxymethylcellulose bekannt. CMC-Proben lösen sich aber unter Bildung von Formiaten unabhängig vom Substitutionsmuster im Bereich $0,4 \leq DS \leq 2,0$ in 98 %iger Ameisensäure.¹⁵⁴

Da es gerade für blockartig substituierte CMC bei geringen Substitutionsgraden keine Lösungsmittel gibt und somit keine Folgechemie unter homogenen Bedingungen möglich ist, galt es zu prüfen, ob die Salzhydratschmelzen in der Lage sind, derartige Polymere zu lösen. Zum Vergleich wurden daher auch konventionell hergestellte sowie eine regioselektiv substituierte Probe für Löslichkeitsuntersuchungen herangezogen (Tab. 7.1-2).

¹⁵⁰ Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. „Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 2: Functionalization of Cellulose“, Wiley-VCH Weinheim 1998

¹⁵¹ Liebert, T., Heinze, T., „Cellulose Derivatives: Modification, Characterization, and Nanostructures“, American Chemical Society Washington, USA, pp. 61 (T. Heinze and W. G. Glasser, eds.)

¹⁵² Heinze, T., *Habilitationsschrift Friedrich-Schiller-Universität Jena* 1997, 52 und 85

¹⁵³ Heinze, T., *Habilitationsschrift Friedrich-Schiller-Universität Jena* 1997, 67

¹⁵⁴ Heinze, T., *Habilitationsschrift Friedrich-Schiller-Universität Jena* 1997, 103

Tab. 7.1-2: Löslichkeitsuntersuchungen verschiedener CMC-Proben in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Probenbezeichnung*	Substituentenverteilung	DS	Konzentration in Ma-%	Lösezeit in h	Beobachtung
CMC-He1	statistisch	2,00	1	7	keine Veränderung, nicht löslich
CMC-He2	statistisch	1,20	1-3	0,5-1,5	gut löslich
CMC-4	blockartig	1,17	1	4	feine Verteilung, Trübung, nicht löslich
CMC-8/1	blockartig	1,10	1-3	0,5-1,5	löslich, Gelbfärbung
CMC-8/2a	blockartig	0,74	3	5	löslich
CMC-11	blockartig	1,61	1	10,5	leichte Trübung, nicht löslich
CMC-TL	blockartig	0,7	3	2	löslich
2,3-O-CMC	regioselektiv in 2,3-Stellung	0,97	3	5	löslich, Gelbfärbung

*Probenbezeichnung der bereitstellenden Arbeitsgruppe (Prof. Heinze) beibehalten

Die Löslichkeitsuntersuchungen mit den verschiedenen CMC-Proben wurden in den Salzhdratschmelzen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 110 °C und in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C analog zu den Versuchen mit Cellulose durchgeführt. In Tab. 7.1-2 sind die Ergebnisse der Versuche in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zusammengefaßt. Das Löseverhalten in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ unterschied sich nur in den etwas kürzen Lösezeiten.

Es wurde gefunden, daß die genannten Hydratschmelzen Lösungsmittel für Carboxymethylcellulosen darstellen. Salzhdratschmelzen sind in der Lage, CMC-Proben unterschiedlicher Verteilungsmuster zu lösen. Die Löslichkeit ist jedoch abhängig vom Substitutionsgrad.

Die Löslichkeit der statistisch substituierten Proben war bis zu einem DS von 1,2 gegeben. Die Probe mit DS = 2 löste sich auch nach langer Zeit nicht.

Die regioselektiv substituierte Probe war löslich, wobei bereits nach Zugabe des Cellulosederivates eine Gelbfärbung der Lösung zu beobachten war. Offensichtlich war die als Schutzgruppe bei der Synthese eingesetzte Tritylfunktion nicht vollständig entfernt worden. Es entsteht Triphenylcarbinol, welches in sauren Medien der beschriebenen Farbreaktion unterliegt. Der Nachweis des Spaltproduktes erfolgt in der Regel mit Schwefelsäure (Gelbfärbung). Die blockartig substituierten CMC-Proben lösten sich im DS-Bereich von 0,7 bis 1,1. Die höher substituierten Produkte (DS = 1,17; 1,61) waren demgegenüber in den Schmelzen unlöslich. Eine weitere, die Löslichkeit der blockartigen CMC beeinflussende Größe könnte die Herstellungsvariante sein, die sich beispielsweise bei

den Proben CMC-4 (DS = 1,17) und CMC-8/1 (DS = 1,1) unterschied. Die verschiedene Präparation kann der Grund für das differierende Löseverhalten der laut DS nahezu identischen Proben sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit den genannten Salzhydratschmelzen neue nichtderivatisierende Lösungsmittel für Carboxymethylcellulosen gefunden wurden. Mit den Hydratschmelzen wurde für blockartig substituierte Proben mit $DS < 1,2$ erstmals ein Lösungsmittel aufgefunden.

7.1.2. Löslichkeitsuntersuchungen an weiteren Cellulosederivaten

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden auf eine Vielzahl präparativ und z. T. technisch wichtiger Cellulosederivate ausgedehnt. Dabei wurde der Einfluß der Art des Substituenten und des Substitutionsgrades der Derivate auf die Löslichkeit in den Schmelzen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Eine Übersicht zu den Versuchen in der Perchloratschmelze bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ gibt Tab. 7.1-3, wobei die Probenbezeichnung analog Tab. 7.1-1 gewählt wurde.

Zum einen erfolgte die Bewertung der Versuche durch optische Begutachtung, zum anderen wurden, soweit möglich, vor und nach den Löseversuchen IR-Spektren der Derivate aufgenommen, um Veränderungen festzustellen.

Die Celluloseosylate waren unabhängig vom DS in den Schmelzen nicht löslich. Die Löslichkeitsuntersuchungen im Zinkchloridsystem bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ der in Tab. 7.1-3 aufgeführten Derivate ergaben nahezu analoge Ergebnisse. Jedoch wurde abweichend zu Versuchen im Lithiumperchlorat keine Zersetzung der Celluloseosylate beobachtet. Es erfolgte eine Verteilung in der Schmelze, was durch Trübung der Schmelze erkennbar war. Diese könnte möglicherweise auf eine Abspaltung der Tosylgruppen hinweisen, was aber bei den regenerierten Proben anhand der IR-Spektren nicht nachgewiesen werden konnte.

Tab. 7.1-3: Löslichkeitsversuche weiterer Cellulosederivate in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Probenbezeichnung	DS	Konzentration in Ma-%	Rührzeit in h	Beobachtung
TOS1	1,52	1	3	keine Veränderung
TOS2	1,17	2	3	Braunfärbung, Zersetzung
TOS3	0,38	1	3	Trübung, Feinverteilung
CTA (Fluka)	~3	1-2,7	3 6	Quellung, schlechte Benetzung, teilweise Lösung
CTA	2,7	1,5	1,5-15	hochviskose Lösung
CA (Fluka)	1,2	3	0,5	sehr viskose Lösung
Ch1 (Fluka)	----	1	4	keine Veränderung
Ch2 (Fluka)	----	1	4	Gelbfärbung, keine Lösung
HEC1 MS=2,51	----	3	2	hochviskose Lösung
HEC2 MS=2,20	----	3	2	hochviskose Lösung
HEC3 MS=0,65	----	3	1	hochviskose Lösung
2-HEC	0,62	3	1	hochviskose Lösung
MC (Aldrich)	----	3	2	hochviskose Lösung
EC (Fluka)	----	3	1	hochviskose Lösung
TRC-OMe	0,82	1	5	Trübung, Gelbfärbung, keine Lösung

Für Celluloseacetate gibt es in Abhängigkeit vom DS verschiedene Lösungsmittel, wobei keines existiert, in dem Celluloseacetate mit $0 \leq \text{DS} \leq 3$ löslich sind. Produkte mit $\text{DS} \leq 1$ sind wasserlöslich, im Bereich von $1,6 \leq \text{DS} \leq 2,7$ gelten DMF und Ethylacetat als Lösungsmittel, Aceton/Wasser löst bei $2,3 \leq \text{DS} \leq 2,6$. Pyridin in Kombination mit unterschiedlichen Mengen Wasser ist als einziges Lösungsmittelsystem in der Lage, nahezu alle Celluloseacetate zu lösen.¹⁵⁵

Die untersuchten Celluloseacetat-Proben unterschieden sich im DS. Weiterhin war die Probenform (Pulver, Pellets) der Celluloseacetate und damit deren Zugänglichkeit für das Lösungsmittel Salzschnmelze unterschiedlich. CA-Proben ($\text{DS} \approx 3$, Pelletform, Fluka) zeigten auch nach 6 h keine Reaktion. Wurde dieses CTA aufgemahlen, war es unter gleichen Bedingungen löslich.

Im untersuchten DS-Bereich, abhängig von der Produktbeschaffenheit, wurde sowohl in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als auch in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ das Auflösen der Celluloseacetate beobachtet. Damit wurde die Palette der Lösungsmittel für dieses Cellulosederivat ($1,2 \leq \text{DS} \leq 3$) durch die Schmelzen erweitert.

¹⁵⁵ Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. „Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 2: Functionalization of Cellulose“, Wiley-VCH Weinheim 1998, S. 179

Die IR-Spektren zeigten Veränderungen der Intensität der für die Acetate typischen Bande bei 1750 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Bei aus Schmelzen regenerierten Celluloseacetaten war diese Bande weniger intensiv ausgeprägt, was auf eine partielle Deacetylierung hindeutet.

Zur Klärung dieser Annahme wurden Versuche mit gemahlenem CTA (DS = 2,9) in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Variation der Reaktionszeit durchgeführt. Um eine Deacetylierung nachzuweisen, wurden von den regenerierten Produkten der DS und der partielle DS am C6-Atom der AGU bestimmt (Tab. 7.1-4).¹⁵⁶

Tab. 7.1-4: DS von CA in Abhängigkeit der Reaktionszeit in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Probe	Derivatkonzentration/ Ma-%	Reaktionsdauer/ h	DS (Acetat, gesamt)	DS (Acetat, C6)
1	1,5	9	2,46	0,79
2	1,5	10	2,59	0,81
3	1,0	10	2,39	0,75
4	1,5	15	1,97	0,57
5	1,5	21	1,81	0,53

Die erhaltenen DS-Werte zeigten eine kontinuierliche Abnahme des Acetyl-DS von 3 auf 1,81 bei Erhöhung der Behandlungsdauer. Die Werte der Probe 2 zeigten Abweichungen, weshalb der Versuch mit etwas geringerer Konzentration wiederholt wurde.

Somit erfolgt das Auflösen der Acetate in den Salzhydratschmelzen unter partieller Deacetylierung.

Die Acetylierung ist eine Gleichgewichtsreaktion, welche beispielsweise durch Säurezusatz beeinflusst werden kann. Es ist bekannt, daß in sauren wasserhaltigen Systemen Deacetylierung stattfindet. Dabei verläuft die Abspaltung der Substituenten am C6-Atom der AGU schneller als an C3 und C2. Enthalten die Lösungen hingegen aminhaltige Reagenzien, werden die Positionen C2 und C3 bevorzugt deacetyliert.¹⁵⁷

Vergleicht man die Gesamt-DS-Werte mit denen für die C6-Position, zeigt sich, daß die Deacetylierung bevorzugt an C6 stattfindet. Dies ist vergleichbar mit Angaben zum Reaktionsverlauf bei Zusatz von Schwefelsäure zu wäßrigen Lösungen von CTA bzw. CA. Da die Aciditätsmessungen zeigten, daß die Schmelzen ähnlich acide wie konzentrierte Schwefelsäure sind, ist dieser Reaktionsverlauf verständlich.

¹⁵⁶ Dicke, R., Klemm, D., *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 1550

¹⁵⁷ Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. „Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 2: Functionalization of Cellulose“, Wiley-VCH Weinheim **1998**, S. 174

Chitin, welches als Gerüstpolysaccharid der Gliederfüßer (Insekten, Spinnen, Krustentiere) in der Natur vorkommt, ist, wie auch in herkömmlichen Lösungsmitteln, in den Salzhydratschmelzen nicht löslich. Durch alkalische Hydrolyse der N-Acetylgruppen wird aus Chitin Chitosan erhalten, das in der Natur nur selten in einigen Pilzen zu finden ist. Obwohl sich Chitosan unter Bildung eines Polyelektrolyts (Ammoniumsalz-Bildung) in verdünnten Säuren löst, war es in den aciden Salzhydratschmelzen nicht löslich. Die Verfärbung der Schmelze deutet jedoch auf Verunreinigungen des Chitosans hin. Möglicherweise war die Hydrolyse der N-Acetylgruppen bei der zur Verfügung stehenden Probe unvollständig, und diese konnte deshalb nicht gelöst werden.

Während Hydroxyethylcellulose erst ab einem $MS > 1$ wasserlöslich ist, konnte bei allen untersuchten Proben ($0,65 \leq MS \leq 2,51$) eine Löslichkeit in den Salzhydratschmelzen beobachtet werden.

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden auf weitere Alkyl-Celluloseether ausgedehnt. Methyl- als auch Ethylcellulose waren in den Schmelzsystemen löslich. Da für beide Proben (MC und EC) keine Angaben zum DS vorlagen, konnten die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen nicht mit Literaturangaben verglichen werden.

Bei den Experimenten mit Monomethoxytritylcellulose war in den Salzschnmelzen keine Lösung möglich. Es trat sofort nach Zugabe des Cellulosederivates eine merkliche Trübung und Verfärbung der Schmelze auf, was auf eine Substituenten-Abspaltung hindeuten könnte. Die Monomethoxytritylgruppe ist in der Cellulosechemie als O-6-Schutzgruppe nützlich. Sie ist in basischen Medien stabil, aber unter aciden Bedingungen abspaltbar. Daher lag die Vermutung nahe, daß in den Salzhydratschmelzen diese funktionelle Gruppe abgespalten wird.

Der Vergleich der IR-Spektren der Monomethoxytritylcellulose (TRC-OMe) mit dem aus den Schmelzen gewonnenen Produkt zeigte, daß die durch die Trityl-Gruppen hervorgerufenen typischen Banden ($\nu_{C-Harom} = 3030-3080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-Carom} = 1500 \text{ cm}^{-1}$) nicht mehr detektierbar waren, was die Abspaltung der Schutzgruppen bestätigt.

7.2. Detritylierung in Salzhydratschmelzen

In der präparativen Cellulosechemie ist die Verwendung der unsubstituierten Triphenylmethyl-Gruppe als Schutzgruppe ebenso gebräuchlich wie die Monomethoxytriphenylmethyl-Gruppe, die eine geringere Bindungsstabilität in sauren Medien aufweist. Die methoxy-

substituierte Schutzgruppe ist 20-fach schneller von der Cellulose abspaltbar als die unmodifizierte Tritylgruppe.

Der Einsatz von Tritylresten als Schutzgruppe ermöglichte die Darstellung regioselektiv substituierter Cellulosederivate. So war es möglich, 2,3-Di-O-carboxymethylcellulose über homogen synthetisierte Tritylcellulose herzustellen.¹⁵⁸

Eine solche Probe wurde im Abschnitt 7.1.1 untersucht. Dabei zeigte sich aber, daß die Entfernung der Trityl-Schutzgruppen nicht vollständig erfolgte. Die Abspaltung der sehr stabil gebundenen Trityl-Gruppen erfolgte dabei unter drastischen Bedingungen (17 h, HCl in THF).

Mit den Untersuchungen in den Salzhydratschmelzen sollte geprüft werden, ob in diesen Medien die Detritylierungsreaktionen vollständig und schneller ablaufen.

Analog zu den beschriebenen Versuchen zur Löslichkeit der Cellulosederivate wurden auch die Detritylierungsexperimente in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ mit 1-3 Ma-% TRC verschiedener Substitutionsgrade durchgeführt. Die Angaben in Tab. 7.2-1 beziehen sich auf 3 Ma-% TRC in den entsprechenden Schmelzen. Die Regenerierung der Proben erfolgte durch Zugabe von H_2O . Das als Spaltprodukt entstehende Triphenylcarbinol wurde mit Aceton entfernt.

Tab. 7.2-1: Reaktionsbedingungen der Detritylierung in Salzhydratschmelzen

DS (TRC)	Schmelzsystem	Reaktionstemperatur in °C	Reaktionszeit in h
0,65	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	5
0,65	$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	65	3
0,80	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	5
0,80	$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	65	3

In Abhängigkeit von der TRC-Konzentration war in geschmolzenem $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine vollständige Schutzgruppen-Abspaltung nach 3-5 h und in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ nach 3 h möglich. Die Abspaltung wurde nicht signifikant vom DS des Ausgangsmaterials beeinflusst.

Um den Reaktionsverlauf auf Vollständigkeit zu prüfen, wurden IR- und ^{13}C -CP/MAS-Spektren der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte verglichen. In Abb. 7.2-1 und Abb. 7.2-2 sind die FT-IR-Spektren der TRC und des regenerierten Produktes dargestellt. Die für Tritylcellulose typischen Banden wurden zur besseren Vergleichbarkeit gekennzeichnet (*).

¹⁵⁸ Heinze, U., Heinze, T., Klemm, D., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 896

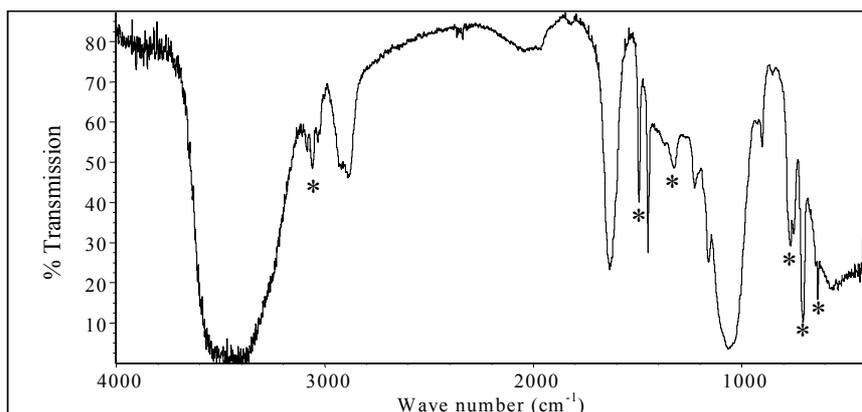


Abb. 7.2-1: FT-IR-Spektrum von Triphenylmethylcellulose

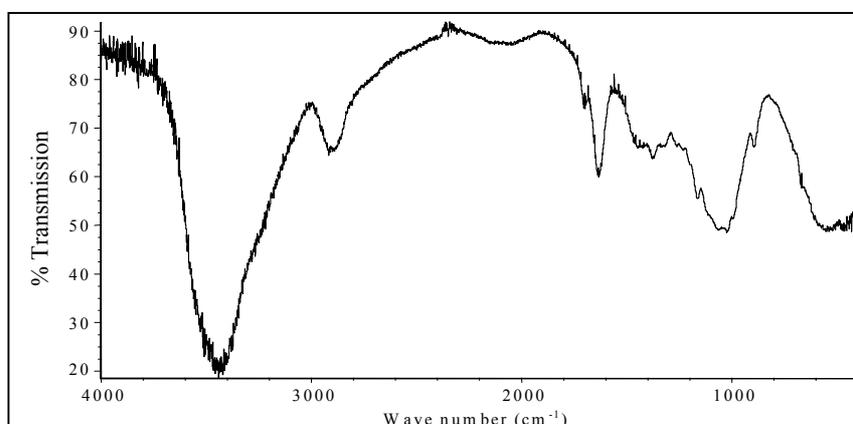


Abb. 7.2-2: FT-IR-Spektrum des detritylierten Produktes

Aus dem Spektrenvergleich (Abb. 7.2-1 und Abb. 7.2-2) erkennt man deutlich, daß die Schutzgruppen in relativ kurzer Zeit vollständig entfernt wurden. Auch anhand der ^{13}C -CP/MAS-Spektren des Ausgangsstoffes und des Detritylierungsproduktes ist dies ersichtlich.

Die Signale für die aromatischen C-Atome (120-150 ppm), die durch die Tritylsubstitution hervorgerufen werden (Abb. 7.2-3, Spektrum oben), sind nach Behandlung mit Salzhydratschmelze nicht mehr vorhanden. Auch dies zeigt die vollständige Detritylierung der TRC.

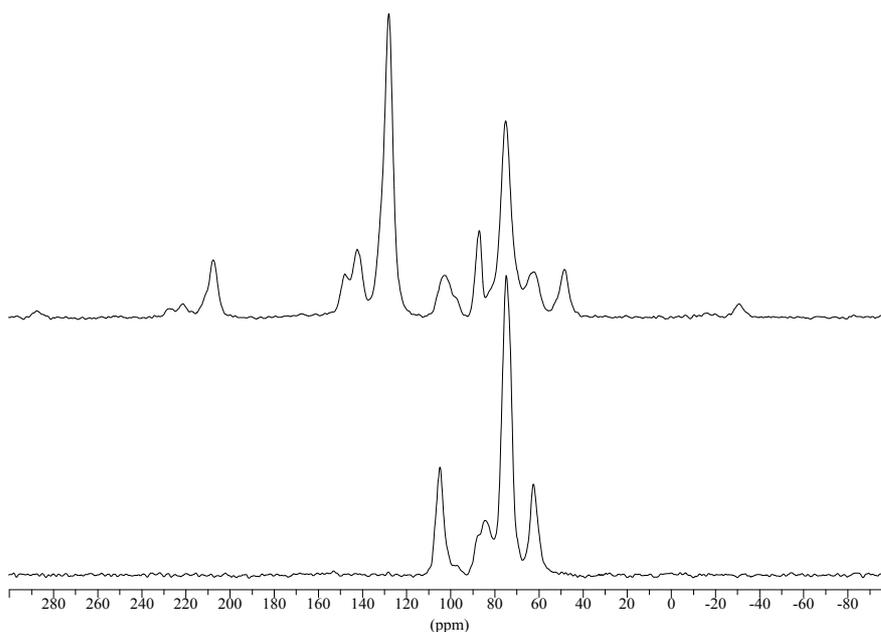


Abb. 7.2-3: ^{13}C -CP/MAS-Spektren von TRC (oben) und vom Detritylierungsprodukt (unten)

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale sind in Tab. 7.2-2 mit denen für regenerierte Cellulose verglichen.

Tab. 7.2-2: ^{13}C -chemische Verschiebungen von TRC, Detritylierungsprodukt und aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regenerierter Cellulose

Probe	^{13}C -chemische Verschiebung in ppm				
	C 1	C 2,3,5	C 4	C 6	aromatische C-Atome
TRC	102,8	75,0	87,1	62,2	147,9 / 142,2 / 128,0
Detritylierungsprodukt	104,9	74,8	84,3	62,5	-
regenerierte Cellulose	104,5	74,5	82,4	62,0	-

Weiterhin kann man dem NMR-Spektrum des Detritylierungsproduktes entnehmen, daß es sich um Cellulose II handelt. Bezüglich der Kristallinität ist das Spektrum mit dem der Probe P2 (regenerierte Cellulose aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) vergleichbar.

Die nichtkristallinen Anteile wurden bei ca. 84 ppm detektiert, in der Region der kristallinen Bereiche (87,5-88,5 ppm) ist eine exakte Angabe der chemischen Verschiebung schwer möglich.

Anhand des NMR-Spektrums des Detritylierungsproduktes kann eindeutig gezeigt werden, daß es sich um eine Cellulose II handelt, was bedeutet, daß die entstehende unsubstituierte

Cellulose in Lösung geht und die Trübung nur von den abgespaltenen Gruppen herrührt. Das folgende Schema (Abb. 7.2-4) soll den Reaktionsverlauf verdeutlichen.

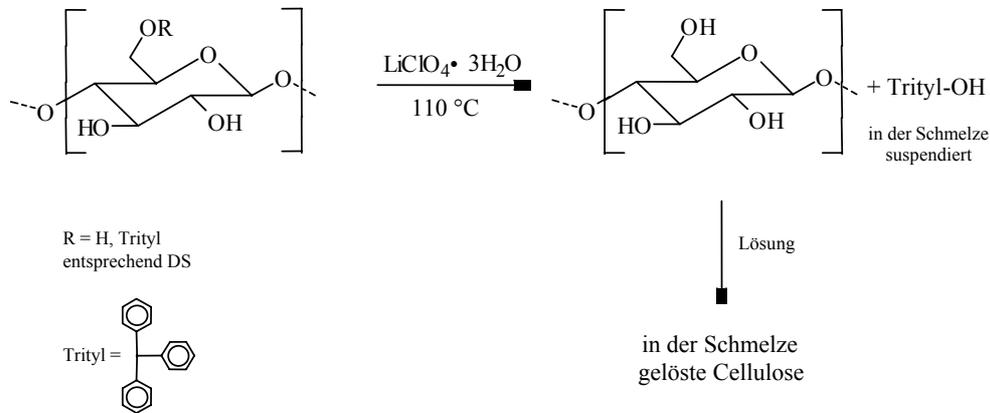


Abb. 7.2-4: Reaktionsschema der Detritylierung in Salzhydratschmelzen

Da sich die nach dem Abspalten der Tritylgruppen bildende Cellulose sofort in der Salzhydratschmelze auflöst, wird diese stets aus der Suspension des Ausgangsstoffes entzogen und somit wird eine Ablagerung des Produktes Cellulose auf dem Edukt und damit die vorzeitige Beendung der Reaktion durch Deckschichtbildung verhindert. Das kann neben der hohen Acidität ein weiterer Grund für die schnelle und vollständige Detritylierung in Salzhydratschmelzen sein.

Die Detritylierungs-Versuche zeigten, daß sich die Salzhydratschmelzen nicht nur als Lösungsmittel für die verschiedensten Cellulosederivate eignen, sondern auch als Reaktionsmedium effizient eingesetzt werden können.

8. Zusammenfassung

Salzhydratschmelzen werden z. Z. nur bezüglich ihrer Anwendung in Latentwärmespeicher-materialien diskutiert. Ihre Eignung als Reaktions- und Lösemedien wurde bisher so gut wie nicht untersucht.

Ziel der Arbeit war es, das Verhalten des natürlichen Makromoleküls Cellulose mit seinem ausgeprägten Wasserstoffbrückensystem hinsichtlich der Quellung, Mercerisierung und des Lösens in dem unkonventionellen Medium Niedertemperatursalzschnmelze systematisch zu untersuchen.

Cellulose ist ein unsmelzbares, in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Polymer. Aber sowohl zur Verformung des Polymers, beispielsweise zur großtechnischen Faserproduktion, als auch für analytische Untersuchungen und präparative Modifizierung ist es notwendig, Cellulose zu lösen.

Die Untersuchungen dieser Arbeit waren darauf fokussiert, Aussagen zu den Wechselwirkungen zwischen den Cellulosemolekülketten und den in den Schmelzen auftretenden Spezies zu treffen sowie eine Korrelation zwischen den Eigenschaften der Schmelzen und der molekularen und übermolekularen Struktur der aus den Schmelzen regenerierten Cellulosen zu finden.

Den Experimenten zu den Löseeigenschaften der Schmelzen wurden verschiedene Kriterien zugrundegelegt. Ausgangspunkt für die Systemauswahl war die Überlegung, daß Schmelzsysteme und Salzlösungen gute Löseeigenschaften gegenüber Cellulose aufweisen, wenn sie ein weiches, gut polarisierbares Anion kombiniert mit kleinen, harten Kationen enthalten (z. B. LiSCN). Es wurden auch Systeme wie $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ einbezogen, die dieser Hypothese widersprechen.

Ein weiteres Auswahlkriterium war die Schmelztemperatur der Salzhydrate, da diese durch die begrenzte thermische Stabilität der Cellulose eingeschränkt war. Um die Zersetzung der Cellulose zu vermeiden, wurde die Arbeitstemperatur auf $\vartheta \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt. Des weiteren sollten die Löslichkeitsexperimente in homogenen Schmelzen durchgeführt werden.

Die Untersuchungen einer Vielzahl von Salzhydratschmelzen bezüglich ihrer Lösefähigkeit für Cellulose führte zur Einteilung der Schmelzsysteme in fünf Gruppen:

Schmelzen, welche Cellulose

- zersetzen
- nicht verändern
- fein verteilen
- quellen
- lösen.

Besonderes Interesse galt den Salzhydratschmelzen, die Cellulose lösen oder quellen können, da sowohl das Lösen als auch eine starke Quellung der Cellulose eine Umwandlung der Modifikation Cellulose I in Cellulose II bewirken. Außerdem erschließt sich durch das Lösen der Cellulose die Möglichkeit, homogen geführte Derivatisierungsreaktionen am Polymer in den Schmelzen durchzuführen.

Im Ergebnis der Arbeit konnte die Reihe verfügbarer Lösungsmittel für Cellulose erweitert werden. Folgende Schmelzen wurden als neue bzw. modifizierte Lösungsmittel für Cellulose gefunden:

- $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{NaClO}_4$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaSCN} / \text{KSCN}$ (eutektisch) / $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 4/6/8$)
- $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (stark abbauend).

In der Gruppe der Cellulose quellenden Salz-Wasser-Systeme konnte am Beispiel von $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden, daß die Quellwirkung vom Wassergehalt der Schmelze abhängt. Während das Polymer in $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ nur schwach quoll, führte die Quellung der Cellulose in $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ analog dem in der Literatur beschriebenen System $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ zur Mercerisierung, d. h. zur Umwandlung von Cellulose I in Cellulose der Modifikation II ohne diese zu lösen. Diese Eigenschaft der Salzschnmelzen kann zur Aktivierung der Cellulose genutzt werden.

Schmelzgemische wie $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dienen nicht nur als Lösungsmittel, sondern konnten auch zum gezielten Kettenabbau der Cellulose verwendet werden. Das dabei

entstandene Cellulosepulver war im Gegensatz zu säurehydrolytisch abgebauten Cellulosen sehr reaktiv und konnte für weitere Reaktionen genutzt werden.

Erstmals wurden systematische Untersuchungen zum Verhalten des natürlichen Polymers Cellulose in Salzhydratschmelzen durchgeführt. Dadurch konnten Faktoren, die die Lösbarkeit der Schmelzen hinsichtlich Cellulose entscheidend mitbestimmen, spezifiziert werden. Besonderen Einfluß hatten die Eigenschaften der Koordinationssphäre der Kationen, die Acidität und der Wassergehalt der Schmelze sowie die in der Schmelze auftretenden Spezies. Diese Faktoren müssen immer im Zusammenhang betrachtet werden.

Durch Analogieschlüsse zwischen literaturbekannten Röntgenkristallstrukturen der festen Salzhydrate und den strukturellen Gegebenheiten in den Hydratschmelzen war es möglich, die Koordinationssphäre der Kationen hinsichtlich ihrer Sättigung zu beurteilen. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Lösekraft der Schmelzen und der Sättigung der Koordination der jeweiligen Kationen herausgestellt. In Cellulose lösenden Schmelzen ist die Koordinationssphäre der Kationen entweder in bezug auf Wasser ungesättigt oder es bietet sich die Möglichkeit, daß die Hydroxylgruppen der Cellulose durch Aufspaltung von Ligandbrücken in die Koordination eindringen können.

Die Abhängigkeit der Acidität der Schmelze vom Wassergehalt wurde unter Nutzung solvatochromer Farbstoffe mittels UV/VIS-Spektroskopie an den Systemen $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ untersucht. Die Berechnung der Aciditätsparameter erfolgte unter Verwendung von LFE-Beziehungen. Dabei wurde im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ein sprunghafter Anstieg des Aciditätsparameters α bei einem Wasser-Salz-Verhältnis R_H zwischen 8 und 8,5 beobachtet, welcher bisher nicht durch strukturelle oder thermodynamische Eigenschaften der Schmelzen erklärbar ist.

Bei sinkendem Wassergehalt der Schmelze und damit verbundenem Anstieg der Acidität von $\alpha \sim 1,2$ auf Werte von $1,6 \leq \alpha \leq 1,7$ wurde eine zunehmenden Wechselwirkung mit dem Polymer beobachtet. Im Bereich höherer Acidität waren die Salzhydratschmelzen in der Lage, die Cellulose zu quellen bzw. zu lösen, während bei geringerer Acidität keine Veränderung des Polymers ersichtlich war.

Der Einfluß der in den Schmelzen auftretenden Spezies auf das Lösevermögen wurde am System $\text{LiCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ gezeigt. Für das Lösen der Cellulose war die Existenz des

Hexaquozinkkomplexes notwendig, da die lithiumchloridreichen Schmelzen, in denen bevorzugt Tetrachlorozinkationen gebildet werden, nicht in der Lage waren, das Polymer zu lösen.

Untersuchungen zur Wechselwirkung der Cellulose mit den Spezies in Salzhydratschmelzen wurden mittels ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Durch die in verschiedenen Schmelzen durchgeführten ^{13}C -NMR-Untersuchungen konnten die Salzhydratschmelzen eindeutig den nichtderivatisierenden Lösungsmitteln zugeordnet werden, da keine für eine Derivatisierung signifikanten Signalverschiebungen detektiert wurden.

Die differierenden Gesamtausdehnungen der NMR-Spektren von Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gaben einen Hinweis darauf, daß die Wechselwirkungen zwischen Cellulose und den Spezies in den Schmelzen unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Am Beispiel des Systems $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Cellulose konnte durch ^7Li -NMR-Untersuchungen eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Cellulosekonzentration nachgewiesen werden. Stieg der Celluloseanteil, wurde eine zunehmende Hochfeldverschiebung beobachtet, welche Ausdruck der Abschirmung der Lithiumkerne ist und somit einen Anhaltspunkt für das Eintreten der Hydroxylgruppen der Cellulose in die Koordination der Lithiumionen liefert. Analoge Ergebnisse ergaben sich für das Modellsystem $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ -Cellobiose. Die Beteiligung der Hydroxylgruppen der Cellulose an der Koordinationssphäre der Lithiumionen wurde mittels ^7Li - ^1H -HOESY-NMR-Spektroskopie anhand der Auswertung der Korrelationspeaks bewiesen. Die stärkste räumliche Wechselwirkung wurde zwischen der C2-Position der Glucopyranoseringe und den Lithiumkernen nachgewiesen.

Die Untersuchungen der aus den verschiedenen Schmelzen regenerierten Celluloseproben zeigten, daß sich durch das Auflösen und Regenerieren Cellulosen mit unterschiedlichen strukturellen Merkmalen erhalten lassen. Die Charakterisierung erfolgte mittels WAXS, ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie, BET-Messungen, SEC, Solvatochromieuntersuchungen und REM.

Durch Röntgenweitwinkelstreuung wurden Rückschlüsse auf die Cellulosemodifikation gezogen sowie die Kristallitgrößen nach der Scherrer-Gleichung berechnet. Die Kristallinität der aus den Salzhydratschmelzen regenerierten Celluloseproben nahm in folgender Reihenfolge ab:

T4 (NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O) > Z3 (ZnCl₂+4H₂O) > P2 (LiClO₄•3H₂O).

Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Untersuchungen konnten ebenfalls hinsichtlich der Kristallinität ausgewertet werden. Die aus den Spektren abgeschätzten Kristallinitäten regenerierter Cellulosen bestätigten die Ergebnisse der WAXS-Messungen.

Die spezifischen Oberflächen der Cellulosen wurden vor und nach dem Löseprozeß mittels Standard-BET-Methode bestimmt. Dabei konnte ein großer Einfluß der Trocknungsmethode auf die Größe der spezifischen Oberfläche festgestellt werden. Proben, die luftgetrocknet bzw. im Trockenschrank getrocknet wurden, neigten stark zur Verhornung, was kleine Oberflächenwerte zur Folge hatte. Wurden analog regenerierte Celluloseproben der Gefriertrocknung unterzogen, resultierten wesentlich größere Werte für die spezifische Oberfläche, was auf den Erhalt der Porenstruktur zurückzuführen ist.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte nach vorangegangener Nitrierung der Celluloseproben. Für die aus LiClO₄•3H₂O erhaltene Probe ergab sich eine vernachlässigbar geringe Abnahme der Molmasse im Vergleich zur Ausgangssubstanz, wenn die Kontaktzeit mit der Schmelze unter 4 Stunden war. Der größte Molmassenverlust wurde für die Probe aus NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O, gefolgt von der aus ZnCl₂+4H₂O, erhalten. Die ermittelte Molmassendifferenz lag im Bereich einer Vorreife mittels NaOH/H₂O. Diese Untersuchungen zeigten, daß das Auflösen der Cellulose in diesen Salzhydratschmelzen nicht aufgrund des Kettenabbaus vonstatten ging.

Anhand der Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit vom Lösemedium Cellulose unterschiedlicher Morphologie resultierte. Die Eigenschaften variierten von blättchenförmig (LiClO₄•3H₂O), faserartig (NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O) bis hin zu schichtähnlich (LiCl+2ZnCl₂+8H₂O).

Um weitere Erkenntnisse über den Lösemechanismus, speziell über den Einfluß bzw. die Notwendigkeit der Hydroxylgruppen der Cellulose zu gewinnen, wurden Löslichkeitsexperimente mit verschiedenen Cellulosederivaten in geschmolzenem LiClO₄•3H₂O und ZnCl₂+4H₂O durchgeführt. Dafür fanden sowohl Proben mit statistischer Substituentenverteilung als auch regioselektiv und blockartig substituierte Cellulosen Verwendung.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich Cellulosederivate wie Celluloseacetat, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Ethylcellulose lösen. Mit steigendem DS, also sinkender Anzahl an unsubstituierten Hydroxylgruppen, nahm die Löslichkeit ab.

Cellulosetriacetat löste sich in den Schmelzen unter partieller Abspaltung der Acetatgruppen, wie die Bestimmung des DS in Abhängigkeit von der Lösezeit zeigte. Dies war ein Hinweis darauf, daß erst das Vorhandensein einer bestimmten Anzahl an Hydroxylgruppen die Löslichkeit in den Schmelzen ermöglicht.

Mit den Salzhydratschmelzen wurde ein Lösungsmittel für bisher schwer oder in herkömmlichen Celluloselösungsmitteln unlösliche Cellulosederivate wie den blockartigen CMC mit $DS < 1,2$ gefunden. In $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ und $ZnCl_2 + 4H_2O$ konnten nichtstatistisch substituierte CMC-Proben mit $0,74 \leq DS \leq 1,1$ gelöst werden. Eine regioselektiv substituierte 2,3-O-CMC war ebenfalls löslich.

Das Lösen von Cellulosederivaten eröffnet neue Möglichkeiten für weiterführende Modifizierungen der Derivate und die Ausführung verschiedener Synthesen in homogener Phase.

Tritylcellulose und Monomethoxytritylcellulose lösten sich nicht in Salzhydratschmelzen. Es fand aber sowohl in geschmolzenem $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ als auch in $ZnCl_2 + 4H_2O$ eine Abspaltung der Substituenten statt. Im Gegensatz zu derzeit genutzten Detritylierungsmethoden, erfolgte diese in den Schmelzen vollständig und in relativ kurzer Zeit. Die Detritylierung stellt neben der partiellen Deacetylierung eine weitere Möglichkeit des Einsatzes der Hydratschmelzen als Reaktionsmedium dar und ist eine Bereicherung der präparativen Cellulosechemie.

9. Experimentelles

9.1. Chemikalien

Alle verwendeten Salze wurden, soweit kommerziell verfügbar, in p.a.- und Lösungsmittel in technischer oder p.a.-Qualität verwendet. Eine Auswahl der am häufigsten genutzten Salze ist in Tab. 9.1-1 dargestellt.

Tab. 9.1-1: Übersicht über die am häufigsten verwendeten Salze

Name	Formel	Hersteller
Lithiumperchlorat-trihydrat	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Magnesiumperchlorat-hexahydrat	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VEB Laborchemie Apolda
Natriumperchlorat-hydrat	$\text{NaClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	VEB Laborchemie Apolda
Natriumthiocyanat	NaSCN	Riedel-de Haën
Kaliumthiocyanat	KSCN	Merck
Lithiumthiocyanat-hydrat	$\text{LiSCN} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Lithiumchlorid	LiCl	Merck
Zinkchlorid	ZnCl_2	Merck
Magnesiumchlorid-hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck

Der Hydratgehalt der oben aufgeführten Salze wurde durch thermogravimetrische Untersuchungen, bei thermisch instabilen Salzhydraten nach der Karl-Fischer-Methode (KF) bestimmt (Tab. 9.1-2). Der Wassergehalt des Magnesiumchlorides wurde aus der Magnesium- und Chloridgehaltbestimmung durch Differenzbildung berechnet.

Tab. 9.1-2: Wassergehalte der verwendeten Salzhydrate

Name	Bestimmungs-Methode	Wassergehalt in mol/mol Salz	resultierende Formel
Lithiumperchlorat-trihydrat	DTA/TG	3,01	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumperchlorat-hexahydrat	KF	6,35	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natriumperchlorat-monohydrat	KF	1,02	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Lithiumthiocyanat-dihydrat	KF	2,01	$\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumchlorid-hexahydrat	Differenz	5,96	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden unter Verwendung von Cellulosen verschiedener Herkunft sowie Cellobiose durchgeführt (Tab. 9.1-3).

Tab. 9.1-3: Für die Löslichkeitsuntersuchungen verwendete Polymermaterialien

Polymermaterial	Herkunft	Bemerkung
D-(+)-Cellobiose 4-O- β -D-Glucopyranosyl-D-glucose	Fluka	handelsüblich, für biologische Anwendungen geeignet
Cellulose 166 ①	Rosenthal	dissolving pulp, Sulfitverfahren
Cellulose e-beam ②	Rosenthal	① elektronenbestrahlt ¹⁵⁹
Cellulose e-beam2 ③	Rosenthal	① länger elektronenbestrahlt
Buckeye Cellulose ④	Teltow	zur Verfügung gestellt vom Institut Angewandte Polymerforschung, Fraunhofer Institut Potsdam
Avicel [®] PH-101 ⑤	Fluka	mikrokristalline Cellulose
Bakteriencellulose ⑥	Jena	präpariert an der F.-Schiller-Universität Jena, AG Klemm

9.2. Methodisches

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen der Salzhydrate erfolgte mittels **DSC**-Messungen (SETARAM DSC 92) unter Verwendung geschlossener Edeldstahlriegel, wobei im Bereich zwischen 20 und 150 °C sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurven registriert wurden. Die Heizrate betrug 5 K/min. Die Untersuchungen wurden mit Inertgasspülung (Ar) ausgeführt. Als Kühlmedium kam eine Eis/Wasser-Mischung zum Einsatz. (R. Moßig, Institut f. Anorganische Chemie)

Der Wassergehalt der Salzhydrate wurde durch **DTA/TG**-Messungen (Seiko TG/DTA 22) unter analogen Bedingungen zu den DSC-Untersuchungen bestimmt. (R. Moßig, H. Leipner, Institut f. Anorganische Chemie)

Bei Proben, deren Wasserabgabe nicht zersetzungsfrei erfolgte, kam die Wasserbestimmung mittels **Karl-Fischer-Titration** (DL 18 Karl Fischer Titrator, Mettler Toledo) zum Einsatz.¹⁶⁰ (K. Breitenstein, Institut f. Anorganische Chemie)

¹⁵⁹ Fischer, K., Goldberg, W., Schmidt, I., *Makromolekulare Chemie* **1987**, 12, 303

¹⁶⁰ Wieland, G., „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration“, GIT Verlag GmbH, Darmstadt **1985**

Die spezifischen Oberflächen der Celluloseproben wurden mittels Standard **BET-Methode** (Ströhlein Instruments DEN-AR mat 1000) unter Verwendung von Stickstoff als Meßgas bestimmt.¹⁶¹ (J. Lange, Institut f. Physikalische Chemie)

Für die Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie (**REM**) wurde ein Kathodenstrahlgerät (LEO 430, Zeiss/Cambridge Instruments) genutzt. Da die Proben selbst nicht leitend waren, wurden diese mit Kohlenstoff bedampft. (Dr. A. Franke, Stahlzentrum Freiberg e.V.)

Die **Molmassenverteilung** der Celluloseproben wurde mittels Size Exclusion Chromatography (SEC) nach vorheriger Nitrierung der Proben bestimmt.¹⁶² (I. Schmidt, Institut f. Pflanzen- und Holzchemie, TU Dresden)

Die **WAXS**-Untersuchungen wurden mit jeweils 100 mg der gefriergetrockneten Celluloseprobe mit einem Siemens D5000 Diffraktometer durchgeführt. Dies erfolgte sowohl mittels Transmissionstechnik für faserförmige Proben als auch mit Reflexionstechnik für sehr feine Pulver. Es wurde bei beiden Techniken mit Cu-K_α-Strahlung, einer Zählzeit von 10 s und einer Schrittweite von 0,01 und 40 kV/40 mA gearbeitet. Zur Bestimmung der Kristallitgrößen mittels Scherrer-Gleichung war zuvor die Entflechtung der Reflexe mit dem Programm PROFILE (DIFFRAC-AT Software, SOCRIM Company) nach dem Pseudo-Voigt-Modell notwendig.¹⁴⁶ (Dr. K. Köhnke, M. Seifert, Institut f. Physikalische Chemie; Dr. S. Fischer, H. Leipner, Institut f. Anorganische Chemie)

¹³C-NMR-Spektren der in den Salzhydratschmelzen gelösten Cellulose wurden mit einem Bruker DPX 400 Spektrometer mit einer Resonanzfrequenz von 100,13 MHz für ¹³C aufgezeichnet. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu einem externen DMSO-D₆-Standard bei Temperaturen zwischen 65-140 °C und Cellulose-Konzentrationen zwischen 2 und 4 Ma-% bestimmt, welche hinsichtlich der magnetischen Suszeptibilität nicht korrigiert werden konnten.

Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer MSL 300 bei einer Resonanzfrequenz von 75,47 MHz für ¹³C aufgenommen. Dafür wurden 7 mm Zirkoniumrotoren bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz verwendet. Die Kontaktzeit betrug 1 ms.

Die ⁷Li-NMR-Messungen wurden mit einem Bruker DPX 400 Spektrometer (10 mm Multikern-Probenkopf) bei einer Resonanzfrequenz von 155,506 MHz für ⁷Li aufgenommen. Als externer Standard diente eine wäßrige 1 M LiCl-Lösung mit δ_{Li} = 0 ppm (22 °C).

¹⁶¹ Gregg, S. J., "Oberflächenchemie fester Stoffe", VEB Verlag Technik, Berlin 1958

¹⁶² Fischer, K., Schmidt, I., Hintze, H., *Papier* 1994, 48, 769

Für die 2D-Messungen (^7Li - ^1H -HOESY) wurden in $\text{LiCl}/5\text{D}_2\text{O}$ (D_2O : Merck, 99,98 %) 10 Ma-% Cellobiose gelöst und in ein 10 mm PYREX-Röhrchen gegeben. Die Meßbedingungen wurden wie folgt festgelegt: Mischzeit $t_m = 2,5$ s, Anzahl der Scans in TD $n_s = 156$, t_1 Inkremente 256. (Dr. E. Brendler, Institut f. Analytische Chemie)

Die FT-IR-Messungen wurden mit einem Nicolet 510 Spektrometer unter Nutzung der KBr-Technik durchgeführt. (S. Schöps, Institut f. Analytische Chemie)

Zur Ermittlung der Polaritätsdaten der Schmelzen wurden die UV/VIS-Spektren der reinen Hydratschmelzen und der Schmelzen mit den gelösten Farbstoffen mit einem SPECORD S 100 Spektrometer (Carl Zeiss Technology, Analytik Jena), welches mit einem Ofen ausgerüstet war, aufgenommen. Die Messungen wurden mit Ausnahme derjenigen im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ mit $R_H < 10$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde bei 110°C gearbeitet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Farbstoffe konnten diese nicht direkt in der Küvette im Lösungsmittel aufgelöst werden. Dies erfolgte in separaten geschlossenen Kolben bei der entsprechenden Temperatur, wobei durch Wägung sichergestellt wurde, daß sich dabei der Wassergehalt der Schmelzen nicht veränderte.

Die Bandenmaxima der jeweiligen Spektren wurden mit Hilfe der ersten Ableitung der Differenzspektren mit dem Programm Aspect bestimmt. (I. Weißbach, H. Leipner, Institut f. Anorganische Chemie)

Die UV/VIS-Spektroskopie wurde ebenfalls zur Bestimmung der Polaritätsdaten der Cellulosen verwendet. Dafür wurden die solvatochromen Farbstoffe an Cellulose adsorbiert und die Spektren mittels Reflexionshandmeßkopf und einem UV/VIS-Diodenarray-Spektrometer MCS 400 (Carl Zeiss Jena GmbH) aufgezeichnet.¹⁶³ (K. Fischer, Institut f. Polymerchemie, TU Chemnitz)

9.3. Präparationsvorschriften und Arbeitsanleitungen

9.3.1. $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zu einer konzentrierten Zinknitrat-Lösung wurde 2M NaOH bis zur vollständigen Fällung des Hydroxides zugegeben. Das ausgefällte Zinkhydroxid wurde abfiltriert und mit 20 %iger Perchlorsäure versetzt. Die entstandene Zinkperchlorat-Lösung wurde durch Einengen zur Kristallisation gebracht. Das Kristallisat wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charak-

¹⁶³ Fischer, K., Spange, S., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1922

terisiert. Durch Vergleich mit der PDF-Datenbank (Powder Diffraction File, 33-1470) konnte das Produkt eindeutig als $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden.

9.3.2. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Es wurde CaO mit verdünnter Perchlorsäure unter Eiskühlung umgesetzt. Durch Einengen und anschließendes Abkühlen der entstandenen Lösung kristallisierte das Produkt in feinen Nadeln aus. Das Produkt wurde aus Wasser umkristallisiert. Da in der PDF-Datenbank nur $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ enthalten war und das aufgenommene Diffraktogramm keine Übereinstimmung zeigte, konnte das hergestellte Salzhydrat nicht zugeordnet werden.

9.3.3. $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$

Eine definierte Menge $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde im Trockenschrank bei ca. 240 °C langsam bis zur Gewichtskonstanz entwässert. Das wasserfreie Salz wurde mit warmen D_2O in einem geschlossenen Kolben unter Stickstoffatmosphäre verrührt (1 mol $\text{LiClO}_4/4,5$ mol D_2O). Das Produkt wurde durch Abkühlen der Lösung zur Kristallisation gebracht.

9.3.4. Cellulosetrinitrat

Alle Mengenangaben sind ausreichend für die Nitrierung von vier Celluloseproben à 300 mg.

➤ Herstellung der Nitriersäure

40 ml entgaste 85 %ige H_3PO_4 wurden in der Kälte schrittweise innerhalb von 3 h mit 76 g P_2O_5 versetzt und danach weitere 4 h stehen gelassen. Danach wurden 61 ml entgaste rauchende HNO_3 zugegeben. Die Nitriersäure wurde im Kühlschrank aufbewahrt.

➤ Extraktion der Celluloseproben

Die Celluloseproben wurden vor der Nitrierung mittels Soxhlet-Apparatur mit Aceton je 4 h extrahiert und anschließend bei 40 °C im Trockenschrank (mit P_2O_5) 3-4 Tage getrocknet.

➤ Nitrierung

Je 300 mg der Proben wurden in braune Pulverflaschen (Eiskühlung) gegeben und mit 30 ml der kalten Nitriersäure versetzt. Die Proben wurden unter mehrmaligem Schütteln für 3 h in der Nitriersäure belassen und anschließend mittel G1-Fritte von der Säure getrennt. Die Neutralisation der Proben erfolgte mit Soda-Lösung (je 4,8 g in 240 ml H_2O). Die

neutralisierten Proben wurden anschließend auf weiteren G1-Fritten mit entionisiertem Wasser (4 l je Probe) bei geringem Unterdruck gewaschen (wenig Luft durchsaugen). Die gewaschenen Proben wurden anschließend in Methanol suspendiert, 2 h stehen gelassen und danach mittels Fritte vom Methanol getrennt. Die Trocknung der Proben erfolgte 2 Tage in einem lichtgeschützten Vakuum-Exsikkator über CaCl_2 und einen weiteren Tag über P_2O_5 .

9.3.5. Löslichkeitsexperimente

Für die Löslichkeitsversuche der Cellulose in Salzhydratschmelzen wurden die Salze bzw. deren Mischungen in einem Rundkolben unter ständigem Rühren (wenn nicht anders angegeben mittels Magnetrührer) aufgeschmolzen (Ölbad). Die gewählte Temperatur lag dabei generell über dem Schmelzpunkt des Salzes. Wurden zur Präparation der Schmelzen wasserfreie Salze als Ausgangsmaterialien verwendet, mußte der Wassergehalt der Schmelze entsprechend des molaren Verhältnisses durch Zugabe von entionisiertem Wasser eingestellt werden. Nach Erhalt einer klaren Schmelze wurde die vorher zerkleinerte (Schermühle), jedoch nicht voraktivierte Cellulose zugegeben. Die Cellulose-Schmelzmischung wurde optisch beurteilt (Einteilung in die fünf Gruppen).

Nach dem Lösen, Quellen etc. der Cellulose wurden die Mischungen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Cellulose durch Entfernen des Salzes (Waschen mit entionisiertem Wasser) regeneriert. Die Trocknung der Proben erfolgte im Trockenschrank, an der Luft bzw. mittels Gefriertrocknung.

Für letztere wurden folgende Bedingungen gewählt: ca. 24 h einfrieren der in H_2O suspendierten Proben bei -25 °C , Trocknung bei $5 \cdot 10^{-2}$ bar, 25 °C Gegenheizung ca. 24 h.

9.3.6. Celluloseabbau

9.3.6.1. Säurehydrolytischer Abbau

mittels HCl ¹⁰¹

10 g Cellulose 166 wurden in 215 ml 5 %iger HCl in einem Kolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler suspendiert und anschließend unter Rühren langsam erwärmt. Die sehr dickflüssige Suspension wurde 30 min bei Siedetemperatur gerührt. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Cellulose abfiltriert und mit H_2O nahezu säurefrei gewaschen. Die Cellulose-Wasser-Suspension wurde mit Ammoniak auf $\text{pH} = 8$ eingestellt

und danach erneut filtriert und mit Wasser gewaschen. Die entstandene abgebaute Cellulose wurde bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 7,9 g

mittels TFA¹⁰²

In einem 1 l Kolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler wurden 2 g Cellulose e-beam 2 über Nacht in 80 ml TFA (99 %ig) zur Homogenisierung stehen gelassen. Dabei konnte eine starke Quellung und leichte Braunfärbung der Cellulose beobachtet werden. Anschließend wurde die Mischung eine Stunde bei Siedetemperatur gerührt, wobei sich die Cellulose löste. Danach erfolgte die schrittweise Verdünnung der Säure. Im ersten Schritt wurden 19 ml H₂O zugegeben (80 %ig), dann erneut 15 min erhitzt, dann 165 ml (30 %ig) Wasser addiert, was das Ausfällen der Cellulose bewirkte, und weitere 2 h erhitzt. Die abgekühlte Suspension wurde mittels Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und im Anschluß 10 mal in je 50 ml Wasser aufgenommen und eingeeengt. Die entstandene Cellulose wurde bei 80 °C getrocknet.

9.3.6.2. Abbau in der Salzhydratschmelze

In einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler wurde die äquimolare Mischung der Salze LiClO₄•3H₂O (35,4 g) und MgCl₂•6H₂O (45 g) bei 105 °C aufgeschmolzen und homogenisiert. Zu der Schmelzmischung wurden 3 g Cellulose gegeben, welche unter Verwendung eines Magnetrührers in der Reaktionszeit von 3 h stark quoll und unter Nutzung eines KPG-Rührers gelöst wurde. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Salz wurde anschließend mit Wasser ausgewaschen. Die entstandene Cellulose wurde im Trockenschrank bzw. zu Vergleichszwecken mit anderen Proben gefriergetrocknet.

9.3.7. Detritylierung von TRC

Zu einer klaren Schmelze der Salze ZnCl₂•4H₂O bzw. LiClO₄•3H₂O (siehe 9.3.5.) wurden 1-3 Ma-% Tritylcellulose mit $0,65 \leq DS \leq 0,80$ unter permanentem Rühren zugegeben. Die Abspaltung der Schutzgruppen erfolgte innerhalb 3-5 h, wobei sich die entstehende Cellulose in der Schmelze löste, das gebildete Spaltprodukt Triphenylcarbinol jedoch unlöslich und somit in der Schmelze suspendiert vorlag. Nach entsprechender Reaktionszeit wurde die

Mischung abgekühlt und das Salz durch Waschen mit Wasser entfernt. Dadurch wurde ein Feststoffgemisch aus Cellulose und Triphenylcarbinol erhalten. Durch Extraktion mit Aceton, welches das Carbinol löste, wurde das gereinigte Detritylierungsprodukt (Cellulose) gewonnen.

Während der Reaktion erfolgte von Zeit zu Zeit die Prüfung auf Vollständigkeit der Schutzgruppenabspaltung. Dafür wurden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen, die Cellulose wie beschrieben isoliert und mit Schwefelsäure versetzt. Bei noch enthaltenen Tritylgruppen fand eine Farbreaktion statt (Gelbfärbung). Blieb diese aus, war die Reaktion quantitativ abgelaufen.

9.3.8. Deacetylierung

Zu den klaren Schmelzen ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurden 1,5 Ma-% Cellulosetriacetat in Pulver- bzw. Pelletform zugegeben. Je nach Beschaffenheit des CTA löste sich das Cellulosederivat nach ca. 1,5 h in den Schmelzen. Die Probenahme zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes erfolgte in bestimmten Abständen. Aus dem Probegemisch wurde das Salz mit Wasser ausgewaschen, wodurch das partiell deacetylierte Produkt erhalten werden konnte. Die CA-Proben wurden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mittels FTIR untersucht. Weiterhin erfolgte die Bestimmung des DS der einzelnen Proben. (Tim Liebert, Institut f. Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Der DS wurde nach Perpropionylierung des Celluloseesters über quantitative Auswertung der ^1H -NMR-Spektren durch Integration der Signale nach Linienformanalyse (Lorentz) bestimmt. Für die Propionylierung wurden 0,3 g des Celluloseesters mit 5 ml Pyridin und 5 ml Propionsäureanhydrid 16 h bei 80 °C gerührt, mit Ethanol gefällt und aus Chloroform umgefällt. Die anschließend aufgenommenen NMR-Spektren wurden hinsichtlich der CH_3 -Gruppen der Acetyleinheiten und der CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Propionates ausgewertet.¹⁶⁴

¹⁶⁴ Heinze, T., Schaller, J., *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1214

Anhang

Tab.A-1: Meßwerte der Aciditätsbestimmung der Schmelzen mittels UV/VIS-Spektroskopie unter Verwendung solvatochromer Farbstoffe

Schmelze	λ_{\max} (Fe) in nm	λ_{\max} (MK) in nm
ZnCl ₂ -4H ₂ O	495,02	396,23
ZnCl ₂ -5H ₂ O	497,64	391,86
ZnCl ₂ -6H ₂ O	498,52	387,49
ZnCl ₂ -7H ₂ O	499,39	387,49
ZnCl ₂ -8H ₂ O	501,13	386,60
ZnCl ₂ -8,5H ₂ O	526,13	385,44
ZnCl ₂ -9H ₂ O	525,26	383,11
ZnCl ₂ -10H ₂ O	526,50	384,86
ZnCl ₂ -12H ₂ O	524,75	381,37
ZnCl ₂ -16H ₂ O	524,75	381,37
ZnCl ₂ -18H ₂ O	525,62	379,62
LiClO ₄ -2,6H ₂ O	501,09	386,63
LiClO ₄ -3H ₂ O	501,96	389,01
LiClO ₄ -4H ₂ O	503,47	389,01
LiClO ₄ -5H ₂ O	500,77	387,82
LiClO ₄ -6H ₂ O	503,15	385,44
LiClO ₄ -10H ₂ O	501,09	385,44

Tab.A-2: Meßwerte der Polaritätsbestimmung von Celluloseproben mittels solvatochromer Farbstoffe

Probenbezeichnung	λ_{\max} (Fe) in nm	λ_{\max} (MK) in nm
Cellulose 166	515,52	375,35
Cellulose e-beam (GT)	531,89	375,35
Cellulose e-beam (luftgetrocknet)	526,77	371,26
Cellulose e-beam 2	541,10	369,21
Avicel [®]	554,40	358,98
M1	534,96	360,00
P2	520,63	365,12
T4	519,76	356,93
Z3	529,84	368,19

Tab.A-3: Linienbreiten und Reflexlagen zur Berechnung der Kristallitgrößen von Cellulosen

Probenbezeichnung	Reflexlage in θ				Linienbreite in Å			
	101	10 $\bar{1}$	021	002	101	10 $\bar{1}$	021	002
Cellulose 166	7,16	8,08	10,11	11,14	1,08	1,09	0,88	0,92
Cellulose e-beam	7,19	8,11	10,11	11,15	1,23	1,04	0,95	0,89
Cellulose e-beam 2	7,19	8,11	10,11	11,41	1,18	1,13	0,81	0,91
Avicel [®]	7,21	8,11	10,22	11,27	1,06	1,21	1,38	0,67
P2	5,81	9,84	-	10,91	1,49	1,56	-	1,29
T4	5,95	9,97	-	10,82	1,07	1,17	-	0,85
Z3	5,99	9,86	-	10,84	1,80	1,41	-	1,22